

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XI

ВЫП. 2 (40)

Октябрь 1974 г.

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XI

ВЫП. 2 (40)

Октябрь 1974 г.

ТАРТУ

Редакционная коллегия:

Ю. Халдна, В. Пальм (отв. редактор),
А. Талвик.

ОТ РЕДАКЦИИ

Просьба исправить опечатку, допущенную авторами в статье В.А.Игнатова, Р.А.Акчурина, Н.М.Ромм, этот сборник, ТТ, 49 (1974): стр. 53, в головке графы 7-ой таблицы 1-ой напечатано л/моль.сек., должно быть л/моль.мин.

СОДЕРЖАНИЕ

В.А. Горо ды с к и й, В.П. По з н я к о в, Кинети- ка реакции тетранитрометана с I,I-дианизилэтиленом..	275
А.И. Та л ь в и к, В.А. Па л ь м, Попытка коли- чественной интерпретации кислотности карбокислот с привлечением φ -постоянных заместителей.....	285
А.Ф. По п о в, Л.И. Ко с т е н к о, Влияние специфи- ческой сольватации на скорость реакции транс- -фенил- β -хлорвинилкетона с аминами.....	301
Л. Па а л ь м е, А. Ту у л м е т с, У. Ки р с о, М. Гу б е р г р и ц, Реакционная способность по- лициклических ароматических углеводов в про- цессе фотоинициированной деградации.....	313
Д.А. Ке р е с е л и д з е, С.В. Бо г а т к о в, Е.М. Че р к а с о в а, Исследование протонaccep- торной способности сложных эфиров бензойной кисло- ты методом ИК-спектроскопии.....	323
Э.А. По н о м а р е в а, Н.И. Ку л и к, Г.Ф. Д в о р- к о, Изучение при помощи трифенилвердазильных ра- дикалов кинетики ионизации трет.бутилгалогенидов в ацетонитриле.....	331
С.В. Бо г а т к о в, И.В. Ку п л е н с к а я, К.И. Ро м а н о в а, Влияние ионной силы на ги- дролиз некоторых бензоатов, содержащих заряженные заместители.....	343
Г.С. По с я г и н, И.С. Бе р д и н с к и й, Г.Б. Пе тр о в а, Замещенные гидразиды оксикарбо- новых кислот. СII. Кинетика ацилирования фенил- гидразида дибутилгликолевой кислоты хлорангидрида- ми алифатических карбоновых кислот.....	355
Г.С. По с я г и н, И.С. Бе р д и н с к и й, Г.П. Пе тр о в а, Замещенные гидразиды оксикар- боновых кислот. СIII. Изучение основности арилгид-	

разидов бутилгликолевой кислоты потенциометрическим методом.....	361
Б.А. Трофимов, Г.А. Калабин, В.М. Бжезовский, Н.К. Гусарова, Д.Ф. Кушнарев, С.В. Амосова, Спектры ЯМР- ¹³ C и эффекты сопряжения в алкокси и алкилтиоэтенах. II. Корреляции химических сдвигов ¹³ C с константами заместителей.....	365
А.Б. Декелбаум, Б.В. Пассет, Изучение механизма гидролиза карбогидразонов. Сообщение II...	381
О.М. Полумбрик, Е.И. Заика, Влияние заместителя в реакции дегидрирования дигидропиридинов трифенилвердазильными солями.....	389
Н.Н. Зацепина, Н.С. Колодина, И.Ф. Тупицын, Изучение электронных взаимодействий в ди- и тризамещенных метанах методом ИК-спектроскопии.....	397
И.Ф. Тупицын, Н.Н. Зацепина, Н.С. Колодина, Изучение электронных взаимодействий в α -замещенных бензилах методом ИК-спектроскопии...	415
Н.Н. Зацепина, И.Ф. Тупицын, А.И. Беляшова, Изотопный обмен водорода в замещенных метанах и сходных соединениях.....	429
Н.Н. Зацепина, И.Ф. Тупицын, Б.Б. Алипов, А.И. Беляшова, А.В. Кирова, Н.С. Колодина, Изотопный обмен водорода алкильных групп в органических соединениях фосфора и мышьяка.....	443
Д.Г. Бабаева, С.В. Богатков, Р.И. Кругликова, Б.В. Унковский, Кинетика гидролиза сложных эфиров с переменной спиртовой частью. III. Щелочный гидролиз эфиров п-нитробензойной кислоты в воде.....	461

- В.Ф. Андрианов, А.Я. Каминский,
А.В. Иванов, С.С. Гитис, Н.В. Удрис,
С.С. Глузман, С.И. Буга, Инфракрасные
спектры и электронные эффекты III. Влияние за-
местителей на частоты валентных колебаний и ос-
новность аминогруппы в ароматическом кольце.....473
- В.А. Бренъ, Т.М. Стульнева, В.И. Мин-
кин, Основность и строение азометинов и их
структурных аналогов. XV. Диалкилгидразоны аро-
матических альдегидов..... 485
- К.А. Цхададзе, В.А. Бренъ, В.И. Минкин,
Основность и строение азометинов и их структурных
аналогов XIV. Передача электронных эффектов за-
местителей в полиеновых ароматических азометинах..495
- Т.В. Лашкова, В.В. Синёв, О.Ф. Гинзбург,
О приложимости электростатической теории к кинети-
ке реакций с участием анионов триарилметанового
ряда.....509
- Т.В. Лашкова, В.В. Синёв, О.Ф. Гинзбург,
Изучение влияния структурных факторов и полярности
среды на кинетику моляризации окситрифенилметано-
вых красителей.....515
- В.А. Пальм, А.О. Кыргесар, Кинетическое
проявление проводящих и непроводящих ионных пар
в реакциях HCl с метанолом и этанолом.....519

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ТЕТРАНИТРОМЕТАНА С 1,1-ДИАНИЗИЛЭТИЛЕНОМ.

В.А.Городыский, В.П.Поздняков

Ленинградский педагогический институт имени А.И.Герцена

Поступило 24 декабря 1974 г.

Проведено изучение кинетики реакции тетранитрометана с дианизилэтиленом в различных растворителях. Предварительно были получены термодинамические параметры КПЗ, образующихся в первичном акте взаимодействия тетранитрометана (ТНМ) с дианизилэтиленом. Спектрофотометрическое исследование кинетики показало, что КПЗ находится на координате реакции. Полученные данные по термодинамике лимитирующей стадии позволили уточнить механизм взаимодействия. Изучение влияния растворителя на константы скорости реакции дало возможность оценить дипольные моменты реакционного комплекса в различных растворителях. На основании термодинамических данных и дипольных моментов реакционного комплекса предложены модели строения переходного состояния.

В последние годы уделяется заметное внимание исследованию механизма взаимодействия ТНМ с алкенами¹⁻⁸. Однако подробного количественного изучения кинетики реакций не проводилось.

Цель настоящей работы - исследование свойств КПЗ, являющихся по общему мнению предреакционными и изучение кинетики этой реакции с привлечением представлений о влиянии растворителя на константы скорости⁹ для получения информации о переходном состоянии. Для решения данной задачи была выбрана хорошо изученная химически реакция ТНМ с дианизилэтиленом¹⁰, идущая с выходом нитроалкена ~ 95%.

Проведенные ранее исследования показали, что в этом случае, как и во всех других¹¹ первичной стадией взаимодействия является образование КПЗ.

Для нахождения порядка реакции использован обычный метод определения периода полураспада (τ). Полученные экспериментальные данные (табл. I) позволяют утверждать, что исследуемая реакция во всех растворителях имеет порядок близкий ко второму.

Таблица I. Данные по периоду полураспада (τ).

Растворитель	Гептан	CCl_4	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	$\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CHCl}_2$	CH_3NO_2
C_1/C_0	5	5	5	5	5
τ_0/τ_1	4.83	4.91	4.87	4.81	4.79

Для подтверждения предположения о протекании реакции через стадию КПЗ была изучена зависимость электронных спектров от времени (рис. I). Видно, что в спектрах проявляется четкая изобестическая точка (ИТ), причем снижение оптической плотности при $\lambda > \lambda_{\text{ИТ}}$ происходит за счет уменьшения концентрации КПЗ в растворе, а возрастание ее ($\lambda < \lambda_{\text{ИТ}}$) за счет образования конечного продукта — нитроалкена. Наличие ИТ во всех растворителях служит доказательством протекания реакции через стадию КПЗ.

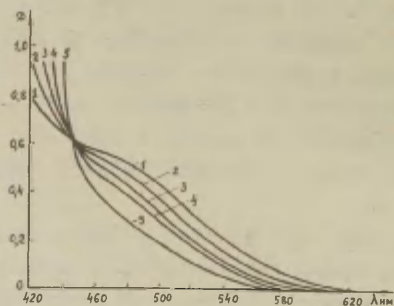
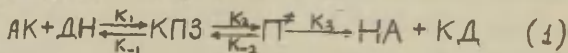


Рис. I. Зависимость электронных спектров поглощения от времени.

Проведенные исследования позволили предложить следующую формальную схему протекания реакции:



где АК — акцептор (ТНМ), ДН — донор (алкен), П^* — переходное состояние, КД — нитроалкен, НА — нитроформ, k_1 , k_{-1} , k_2 , k_{-2} , k_3 — соответствующие константы скоростей элементарных стадий реакции. Для предложенной нами схемы уравнение скорости имеет вид:

$$\frac{d(\text{КД})}{dt} = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot \frac{k_2 \cdot k_3}{k_{-2} + k_3 \cdot \text{П}^*} \cdot \text{АК} \cdot \text{ДН} \cdot \text{П}^* \quad (2)$$

Обозначив $K \cdot k_2$ через $k_{\text{И}}$, где $K = k_1/k_{-1}$, а также учитывая, что $k_1, k_{-1} \gg k_2$ и $k_{-2} \ll k_3$ и $\text{ДН} \ll \text{АК}$, получим окончательно:

$$\frac{d(KA)}{dt} = K'_n \cdot ДН, \text{ где } K'_n = K_2 \cdot K \cdot AK \quad (3)$$

С помощью уравнения (3) проведена обработка экспериментальных данных по кинетике реакции. В табл.2 представлены $\lg k_n$, K , а также функции диэлектрической проницаемости ϵ .

Таблица 2. Логарифмы констант скоростей и термодинамические данные комплекса ТНМ-ДН в различных растворителях.

Растворитель	$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}$	$-\lg K_n$		$-\lg K$		$-\Delta H$	ΔF	$-\Delta S$	$10^5 \Delta K$
		30°C	20°C	20°C	30°C				
Гептан	0,235	3,11	3,63	0,76	0,79	0,8	1,0	6,1	0,92
CCl_4	0,292	3,10	3,32	0,82	0,85	1,2	1,1	7,8	1,1
$Cl_2C=CCl_2$	0,302	3,08	3,20	0,88	0,92	1,2	1,2	8,2	1,5
$Cl_2CHCHCl_2$	0,702	2,66	2,95	1,21	1,23	1,1	1,6	9,2	4,2
$ClCH_2CH_2Cl$	0,757	2,46	2,81	1,52	1,48 ^x	1,1	2,2	11	5,6
CH_3NO_2	0,926	1,57	2,10	2,21	2,19 ^x	0,8	3,0	13	29
ΔK -средне-квадратичная ошибка (11-13 точек)						$x - t = 10^\circ C$			

Из уравнения (3) следует, что экспериментальная константа k'_n представляет собой произведение константы равновесия K и истинной константы скорости трансформации КПЗ в реакционный комплекс k_2 . Поэтому независимым методом по методике, описанной ранее¹⁸, были определены термодинамические параметры комплекса в различных растворителях (табл.2). Важно отметить тот факт, что величины изменений $\lg k_n$ и $\lg K$ по своему абсолютному значению близки друг к другу. Действительно, между этими величинами наблюдается явная корреляция, ($R = 0,98$), причем тангенс угла наклона прямой близок к единице (рис.2). Полученная корреляция не только подтверждает сделанный ранее вывод о протекании реакции через стадию КПЗ, но и практически позволяет прогнозировать изменение скорости данной реакции при смене растворителя, зная соответствующие значения констант ассоциации комплекса.

Приведенные в табл.2 данные предоставляют возможность рассчитать как константу скорости k_2 , так и термодинамические параметры лимитирующей стадии. Данные табл.3 показывают, что растворители по типу своего воздействия можно условно разбить на 2 группы, а именно: I/гептан и нитрометан, 2/хлорпроизводные.

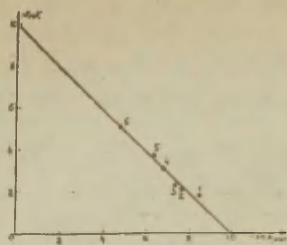


Рис. 2. Корреляционная зависимость логарифмов k_H и K .

I- C_7H_{16} , 2- CCl_4 , 3- $Cl_2C=CCl_2$, 4- $Cl_2CHCHCl_2$, 5- $ClCH_2CH_2Cl$, 6- CH_3NO_2

Для первой-характерно малое положительное изменение энтропии, для второй группы наблюдается значительно большее и противоположное по знаку изменение ΔS . Следовательно, лимитирующая стадия электрофильного замещения-присоединение не может проходить через пространственно одинаковое переходное состояние. Для хлор-производных углеводородов величину ΔS можно объяснить специфическим взаимодействием образующегося КПЗ с молекулой растворителя. Малое изменение энтропии в переходном состоянии, характерное для гептана и нитрометана, показывает, что данные растворители, по-видимому, специфически не взаимодействуют с реакционным комплексом.

Таблица 3. Термодинамические параметры активации реакции ТНМ-ДН и электрические характеристики переходного состояния.

Растворитель	$-\lg k_2$		ΔH^\ddagger	$-T\Delta S^\ddagger$	ΔF^\ddagger	$\lg A$	$\lg \mu^\ddagger$	Q_\ddagger
	20°C	30°C						
Гептан	6,58	5,35	21,4	-0,5	20,9	31,3	12	0,60
CCl_4	8,09	7,50	9,5	12,2	21,7	9,3	11	0,55
$Cl_2C=CCl_2$	7,62	6,84	5,8	15,6	21,4	3,4	11	0,55
$Cl_2CHCHCl_2$	6,19	5,57	10,0	10,6	20,6	12,0	12	0,60
$ClCH_2CH_2Cl$	5,53	6,41	13,9	6,4	20,3	16,7	12	0,60
CH_3NO_2	-0,27	1,07 ^a	20,8	-3,8	17,0	37,0	15	0,80

a) $\epsilon = 10^{\circ}O$, б) при расчете μ^\ddagger по выражению (7) величина $2\alpha/q_2^\ddagger$ принималась равной 0,6; причем вариации этого параметра в пределах 20% приводят к изменению μ^\ddagger в пределах 10%.

Перейдем к рассмотрению связи между параметрами активации (относительная ошибка их определения составляет 10-20 %) и макрохарактеристиками растворителей. Так между функцией диэлектрической постоянной и логарифмами констант скоростей наблюдается определенная корреляция ($R = 0,98$). Как видно из рис. 3, отмеченное ранее различие в характере влияния двух групп растворителей на термодинамику лимитирующей стадии четко прослеживается и здесь. Действительно, точки группируются около двух независимых прямых, что подтверждает различное протекание реакции в отмеченных растворителях. Обращает на себя внимание, что полученные прямые пересекаются в точке на оси ординат.

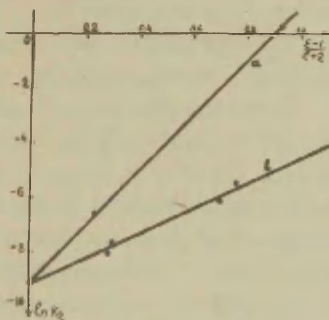


Рис. 3. Зависимость $\lg k_2$ от $\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}$ при 20°C.

а) гептан-нитрометан, б) хлорпроизводные углеводороды.

Показанная выше взаимосвязь позволяет в принципе получить информацию о дипольном моменте реакционного комплекса, воспользовавшись для этого выражением, заимствованным из работ 9,14.

$$\lg k_x = \frac{1}{k \cdot T} \cdot \left(\frac{\mu_x^2}{a_x^3} - \frac{\mu_{KПЗ}^2}{a_{KПЗ}^3} \right) \cdot \left(\frac{\epsilon_x - 1}{\epsilon_x + 2} \right) + const \quad (4)$$

где k_x — константа скорости в растворителе x ; μ_x , $\mu_{KПЗ}$, a_x , $a_{KПЗ}$ — дипольные моменты и онзагеровские радиусы реакционного и предреакционного комплексов.

Соотношение (4) получено для случая, когда комплекс находится в состоянии термодинамического равновесия с окружающей его средой. Действительно, процесс перестройки основного состояния в переходное, сопровождающийся разрывом одних и образованием других связей, происходит за время, по-видимому, су-

существенно больше, чем время ориентационной релаксации молекул растворителя, поэтому реакция может быть отнесена к равновесному случаю^{9,14}. С помощью выражения (4) была произведена оценка дипольного момента переходного состояния. Необходимое для расчета значение $\mu_{кпз}$ равное 5,8Д определено по методу¹⁸. Для случая гептан-нитрометан, учитывая, что молекула растворителя непосредственно не внедряется в реакционный комплекс, можно принять $Q_{\pm} \approx Q_{кпз}$. Тогда, дипольный момент переходного состояния рассчитанный для газовой фазы, будет составлять ~ 11 Д. Оценка этой величины для реакции в хлорпроизводных требует учета изменения онзагеровского радиуса реакционного комплекса. Принимая, что последний взаимодействует только с одной молекулой растворителя, мы оценили значение Q_{\pm}^3 по следующему выражению $Q_{\pm}^3 = Q_{кпз}^3 + r_{стр}^3$ (5), $r_{стр}$ — структурный радиус молекулы растворителя. Расчет показал, что для данного случая дипольный момент реакционного комплекса μ_{\pm} лежит в пределах 9,1 — 9,3 Д.

Как уже отмечалось, полученные значения дипольных моментов отнесены к газовой фазе, в то же время известно¹⁵, что дипольный момент в жидкости μ' может существенно отличаться от значения μ . В соответствии с представлениями физики диэлектриков связь между этими величинами описывается уравнением:

$$\mu' = \mu + \alpha R, \text{ где } R = \frac{\mu \cdot 2 \cdot (\epsilon - 1)}{Q^3 \cdot (\epsilon + 2)} \quad (6)$$

α — поляризуемость молекулы, R — напряженность реактивного поля. В рамках представлений Онзагера для данного ряда веществ выражение (6) может быть преобразовано к следующему виду:

$$\mu' = \mu \cdot \frac{2\epsilon - 1}{(2 - 2\alpha/Q^3) \cdot \epsilon + 2\alpha/Q^3 + 1} \quad (7)$$

С помощью выражения (7) рассчитаем дипольные моменты переходного состояния μ'_{\pm} в каждом растворителе (см. табл.3).

Полученные величины дипольного момента показывают, что в переходном состоянии происходит дальнейшая существенная поляризация зарядов по сравнению с КПЗ. Оценим степень переноса заряда Q в реакционном комплексе, определив его как отношение μ'_{\pm} к максимальному значению дипольного момента ионной пары. Из табл.3 видно, что Q меняется от 0,55 до 0,8. Значения величин Q показывают, что переходной реакционный комплекс лимити-

рующей стадии реакции занимает промежуточное положение между КПЗ и ионной парой, приближаясь к последней.

На основании вышеизложенного можно предложить следующие модели переходного состояния и механизмы лимитирующей стадии. I случай (молекула растворителя не принимает непосредственное участие в переходном состоянии). При образовании КПЗ одна из нитрогрупп ТНМ внедряется в π -электронное облако двойной связи донора^{I3} (рис.4а). В результате ослабляется одна из связей C-N и разрывается π -связь (рис.4в), приближаясь к простой σ -связи. Внутреннее вращение, происходящее вокруг этой связи, может привести к тому, что рядом с тринитрометильным остатком окажется атом водорода. Таким образом создаются благоприятные условия для формирования молекул нитроформа и нитроалкена. Наиболее энергоемким, а следовательно, переходным будет предшествующее состояние с, так как в данном случае с одной стороны осуществляется заслоненная конфигурация, а с другой происходит дальнейшее ослабление π -связи. Энергию активации для перехода состояния а в с можно рассматривать как энергию затрачиваемую на преодоление барьера внутреннего вращения. Так, в нашем случае $\Delta H \approx 20$ ккал находится в разумном соответствии с энергией разрыва π -связи (~ 40 ккал). Разница в 20 ккал между энергиями обуславливается тем обстоятельством, что для поворота на угол менее 90° необходимо затратить лишь часть полной энергии π -связи:

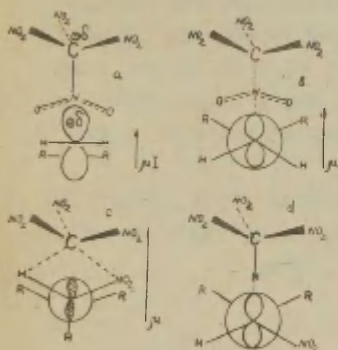


Рис. 4.

Модели строения предреакционного и реакционного комплексов.

а-исходный КПЗ,
в-предреакционный комплекс,
с-переходное состояние,
г-состояние, предшествующее продуктам реакции.

Резкое уменьшение свободной энергии при переходе от гептана к нитрометану происходит в основном за счет дополнительной стабилизации переходного состояния вследствие ориентационного взаимодействия CH_3NO_2 с реакционным комплексом, при этом в нитрометане мы в наибольшей степени приближаемся к состоянию ионной пары.

2 случай. Молекула растворителя специфически взаимодействует с реакционным комплексом. Предложенный выше модельный механизм в целом сохраняет свое значение и в этом случае. Важным же отличием от первого случая является то обстоятельство, что в данном варианте ослабление двойной связи происходит также и за счет специфического взаимодействия молекулы растворителя, имеющей достаточно подвижные неподеленные пары¹², с положительно заряженным α -углеродным атомом. Действительно, энергия активации в случае хлорпроизводных углеводородов ниже на 7-14 ккал/моль. Однако влияние снижения энергии активации на свободную энергию реакции будет одновременно компенсироваться энтропийным фактором (табл.3), вследствие того, что для осуществления реакции необходима строго определенная ориентация молекул растворителя.

На основании представленного материала по изучению реакции тетранитрометана с I,I-дианизилэтиленом можно сделать вывод о том, что предложенный нами метод исследования как предреакционных комплексов с переносом заряда, так и реакционных комплексов, основанный на модельных представлениях физики диэлектриков в сочетании с классическими термодинамическими методами, позволяет не только существенным образом уточнять механизмы химических реакций, но и на основе полученных значений по дипольным моментам КПЗ и переходного состояния предлагать модели строения активированного комплекса.

В заключение авторы выражают благодарность профессору Николаю Григорьевичу Бахшиеву за ценные замечания, высказанные в процессе обсуждения материалов статьи.

Л и т е р а т у р а

1. Г.Б.Сергеев, И.А.Леенсон, Вестник МГУ, 184, 1970.
2. И.А.Леенсон, Г.Б.Сергеев, ЖФХ, II46, 1970.
3. К.В.Алтухов, Е.В.Рапино, В.В.Перекалин, ЖурХ, 9, 269, 1973.
4. W.W.Perekalin, K.W.Altuhov, Wissenschaftliche Zeitschrift der Pädagogischen Hochschule "Karl Liebknecht" Potsdam Jahrgang 17/1973 Heft S.21-46.
5. S.Penczek, J.Jagur-Grodzinski, M.Szwarc, J.Am.Chem. Soc., 90, 2174 (1968).
6. J.Пас, Р.Н.Плеш, Полимер, 8, 237 (1967).
7. R.Gumbs, S.Penczek, J.Jagur-Grodzinski, M.Szwarc, Macromolecules, 2, 77 (1969).
8. В.Е.Холмогоров, В.А.Городынский, ЖФХ, 46, 63 (1972).
9. В.А.Городынский, Н.Г.Бахшиев, Теоретическая и экспериментальная химия, 7, 631, (1971).
10. Е.В.Рапино, К.В.Алтухов, В.В.Перекалин, ЖурХ, 6, II21, 1970.
11. В.А.Городынский, В.В.Перекалин, ДАН СССР, 1967, 173.
12. J.A.Koppel, V.A.Palm in "Advances in Linear Free Energy Relation Ship", Plenum Press, London - New York, 1972
13. В.П.Поздняков, В.А.Городынский, ЖФХ, 46, 561, (1972).
14. В.А.Городынский, Реакционная способность орг. соед., 9, IO3I, (1972).
15. Т.Фрёлих, Теория диэлектриков, М., ИЛ, 1960.

ПОПЫТКА КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ КИСЛОТНОСТИ КАРБОКИС-
ЛОТ С ПРИВЛЕЧЕНИЕМ φ -ПОСТОЯННЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

А.И.Тальвик, В.А.Пальм

Кафедра органической химии, Тартуский государст-
венный университет, г. Тарту, Эст.ССР

Поступило 14 мая 1974 г.

Проведен корреляционный анализ термодинамической кислотности нитроалканов, гем.динитроалканов, этиловых эфиров α -нитрокарбоновых и β -оксокарбоновых кислот, β -дикетонов. Показана возможность количественного описания кислотности этих типов карбокислот с учетом индукционного, стерического и φ -взаимодействий, причем стерическое влияние распадается на два вклада. Влияние алкильных и электроотрицательных заместителей можно описать единым для данного типа карбокислот уравнением, приняв для первых интенсивность индукционного взаимодействия равным нулю. При таком подходе дополнительные вклады для электроотрицательных заместителей всегда повышают кислотность и им можно приписать содержание эффекта сопряжения. Предложена модель, согласно которой: 1) вклад, пропорциональный φ -константам заместителей, описывает уменьшение относительной свободной

энергии процесса $C_{Sp}^3 \rightarrow C_{Sp}^2$ с повышением интенсивности φ -взаимодействия; 2) вклад, пропорциональный E'_s -константам заместителей отражает повышение относительной свободной энергии аниона с ростом стерических препятствий резонансу; 3) вклад, пропорциональный E_s^0 -константам данного и модельного заместителей отражает уменьшение относительной свободной энергии диссоциации с повышением интенсивности $I_{1,7}$ -взаимодействия.

В работе¹ показано, что имеющиеся данные о структуре нитроалканов $R_1R_2CHNO_2$ и нитронатов $R_1R_2CNO_2^-$ не дают оснований приписать наблюдаемому влиянию α -разветвления на кислотность нитроалканов содержание гиперконъюгации и что наиболее правдоподобным объяснением этого влияния представляется неодинаковая для всех R зависимость энергии связи R-C от степени гибридизации углерода. Другими словами, в относительных изменениях энергии диссоциации нитроалканов (и других карбокислот) предполагалось наличие специфического вклада, определяемого заместителями ("окружением") у углеродного атома с переменной степенью гибридизации. Было показано, что при замене связи H-C связью C-C можно ожидать уменьшение энергии диссоциации на 2-4 ккал/моль.

С другой стороны, В.И.Истоминим и В.А.Пальмом введено² понятие " φ -взаимодействия", обусловленного, согласно развитой в³ модели, взаимодействиями углеродных атомов и водородным напряжением. При этом, между мостиком $C = C$ и водородными атомами, связанными с ним непосредственно, имеется дополнительный к φ -взаимодействию дестабилизирующий вклад, пропорциональный (с коэффициентом 2,6 ккал/моль) числу таких водородных атомов и отсутствующее в соответствующих алканах⁴.

Сравнение результатов работы⁴ с выводом о значимости при диссоциации карбокислот "эффекта окружения"¹ явно указывает на принципиальную аналогию реакции диссоциации кар-

Таблица I

Использованные значения констант заместителей.

Заместитель R	Константы заместителя R				
	φ	φ_0	E'_S ^a	ΔE_S^{ob}	σ^*
H	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₃	3,94	3,94	-1,24	0,00	0,00
C ₂ H ₅	3,38	3,38	-1,31	0,00	0,00
C ₃ H ₇	3,19	3,19	-1,60	-0,29	0,00
C ₄ H ₉	3,29	3,29	-1,63	-0,32	0,00
i-C ₄ H ₉	3,38	3,00	-2,17	-0,86	0,00
neo-C ₅ H ₁₁	3,47	2,83	-2,98	-1,67	0,00
i-C ₃ H ₇	2,68	2,82	-1,71	0,00	0,00
sec-C ₄ H ₉	2,87	2,63	-2,37	-0,68	0,00
t-C ₄ H ₉	2,51	2,26	-2,78	0,00	0,00
C ₆ H ₅ CH ₂	3,36	-	-1,62	-0,44	0,22
CH ₃ O(CH ₂) ₂	3,25	-	-2,01	-0,70	0,26
HOCH ₂	2,46	-	-1,21	-0,12	0,56
CH ₃ OCH ₂	2,64	-	-1,43	-0,25	0,67
NCCH ₂	2,92	-	-2,38	-1,14	1,30
C ₆ H ₅	(4,37)	-	-	-	0,62
J	3,74	-	-	-	2,22
Br	4,27	-	-	-	2,63
Cl	4,87	-	-	-	2,68
F	6,82	-	-	-	3,10
NC	(5,56)	-	-	-	3,25
O ₂ N	(6,96)	-	-	-	3,53

^a $E'_S = E_S - 1,24$; ^b разность E_S^0 - постоянных для данного заместителя, способного к I,7-взаимодействию, и для заместителя, который имеет с данным заместителем одинаковую α -разветвленность, но способен только к более близким взаимодействиям.

Таблица 2

Данные для анализа структурной зависимости кислотности
нитроалканов $R_1R_2CHNO_2$.

№ п/п	R_1	R_2	pK'_a	$\Delta\Delta H$ (ккал/моль)	$\Delta\Delta G$ (ккал/моль)
1	H	H	10,69	32,7	24,2
2	"	CH_3	8,76	29,7	20,6
3	"	C_2H_5	9,28	30,1	21,1
4	"	C_3H_7	9,16	30,0	20,9
5	"	$i-C_4H_9$	8,86	31,1	22,7
6	"	neo- C_5H_{11}	8,54	30,1 ^a	-
7	"	$i-C_3H_7$	9,51	30,0	21,4
8	"	$C_6H_5CH_2$	9,08	-	-
9	"	$CH_3O(CH_2)_2$	8,92	-	-
10	"	$HOCH_2$	9,67	-	-
11	"	CH_3OCH_2	9,56	-	-
12	"	$NCCH_2$	8,61	-	-
13	"	C_6H_5	7,18	28,1	19,9
14	"	Br	8,50	34,0	25,6
15	"	F	9,5	30,1 ^б	-
16	"	CN	5,16	32,1	23,7
17	CH_3	CH_3	7,67	28,1	18,9
18	"	C_2H_5	8,38	28,2	19,2
19	Cl	H	7,50	34,6 ^в	-
20	"	CH_3	6,97	-	-
21	"	C_2H_5	7,48	-	-
22	"	C_4H_9	7,15	-	-
23	"	$i-C_4H_9$	6,81	-	-
24	"	$t-C_4H_9$	10,26	-	-
25	"	Cl	5,99	31,4	23,3
26	F	F	12,40	35,5	27,4

^a ΔH_f° 4,4-диметил-1-пентена равно - 19,2¹⁴; ^б ΔH_f° фторэти-
лена равно - 32,4¹⁵; ^в ΔH_f° хлорэтана равно - 26,2¹⁵.

бокислот и дегидрирования алканов. Исследование возможностей приложения к реакции диссоциации карбокислот понятия φ -взаимодействия и моделирования её реакций дегидрирования является основной целью настоящей работы. Используемые при этом константы заместителей приведены в табл. I (по данным^{3,5-10}).

Нитроалканы.

Данные, использованные при анализе зависимости кислотности нитроалканов $R_1R_2OHNO_2$ от их строения, приведены в табл. 2. Значения $pK'_a = pK_a - \lg n_H$ даны по^{I, II, I2}, значения $\Delta\Delta H = \Delta H_f^\circ(R_1R_2C=CH_2) - \Delta H_f^\circ(R_1R_2CH-CH_3)$ и $\Delta\Delta G = \Delta G_f^\circ(R_1R_2C=CH_2) - \Delta G_f^\circ(R_1R_2CH-CH_3)$ вычислены исходя из данных для 298°K, приведенных в справочнике^{I3}.

Зависимость между значениями pK'_a нитроалканов и величинами $\Delta\Delta H$ (или $\Delta\Delta G$) для процесса дегидрирования соответствующих алканов приведена на рис. I. Для соединений, не содержащих β -разветвленных алкильных, арильных или гетероатомных заместителей, величины pK'_a адекватно (среднее отклонение для шкалы $\Delta\Delta H$ составляет 0,3I, для шкалы $\Delta\Delta G$ - 0,24, а неопределенность величин $\Delta\Delta H$ и $\Delta\Delta G$ вряд-ли ниже 0,3 ккал/моль) описываются термодинамическими параметрами процесса дегидрирования.

Отклонения от линейности можно связать с неоднородностью взаимодействия между заместителями и реакционным центром. Так, для соединений (I3-I5, 24, 25) вероятны дополнительные, по сравнению со случаем R =алкил, влияния, в первую очередь эффект замены связи и сопряжение. Влияние же самих алкильных заместителей также неоднородно. Согласно³, оно разделимо на вклад, связанный со взаимодействием углеродных атомов скелета, и вклад, связанный с I,6- и I,7-взаимодействиями несвязанных атомов (H-напряжение). Следовательно, точки для соединений, где наблюдается существенный эффект замены связи, сопряжение или взаимодействие несвязанных атомов, могут описываться зависимостью, характерной для простых алкильных заместителей, только в том случае,

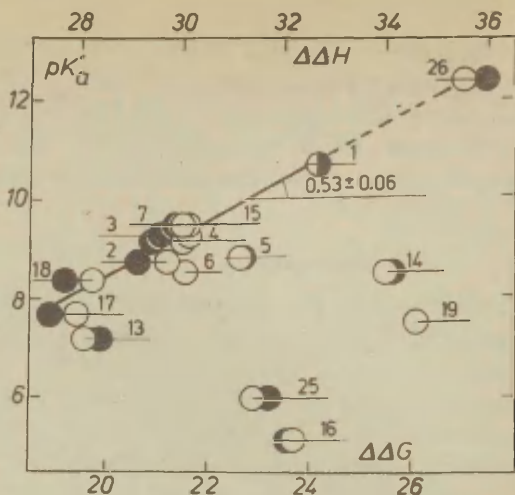


Рис. I.

Зависимость между значениями pK'_a для нитроалканов $R_1R_2CHNO_2$ и величинами $\Delta\Delta H$ (○) или $\Delta\Delta G$ (●) для дегидрирования соответствующих алканов (нумерация соединений соответствует таблицам).

если дополнительные влияния действуют одинаково на процессы диссоциации нитроалкана и дегидрирования соответствующего замещенного алкана. Так как фактические отклонения (см. рис. I) для соединений, где такие влияния возможны, составляют 0,0 (26), 0,0 (15), 1,2 (5), 0,8 (6), 1,1 (13), 4,3 (19), 3,1 (14), 5,4 (16) и 4,3 (25) логарифмических единиц, такое положение имеет место только в случае фтора (15,26).

При исследовании эффекта β -разветвления целесообразно (из-за большего числа подходящих данных) пользоваться зависимостью $pK'_a - \varphi$. Однако, единую для всех соединений $R_1R_jCHNO_2$ зависимость $pK'_a = f(\varphi_1, \varphi_j, \dots)$ можно предложить только либо после установления незначимости тройных

взаимодействий (неаддитивных вкладов) либо с их количественным учетом. Частных же серий пока только две: RCH_2NO_2 (I-I2) и RCHClNO_2 (I9-24).

Для серии RCH_2NO_2 с только алкильными заместителями были проверены две возможности разделения суммарного влияния: $\text{pK}'_a = f(\varphi_0, \varphi - \varphi_0)$ и $\text{pK}'_{a2} = f(\varphi, \Delta E^\circ_{\text{B}})$. Первая из них основана на модели из работы ³ вторая - на обнаруженной в настоящей работе линейности свободных энергий процессов диссоциации нитроалканов и дегидрирования соответствующих алканов в отсутствие β -разветвленных заместителей (I,7-взаимодействия). Поправка на I,7-взаимодействие несвязанных атомов принималась пропорциональной разности E°_{B} -постоянных для данного заместителя, способного к I,7-взаимодействию, и для заместителя, который имеет с данным заместителем одинаковую α -разветвленность, но способен только к более близким взаимодействиям (Для первичных алкилов таким заместителем сравнения должен быть этил, для вторичных - изопропил и для третичных - трет.бутил). Введение такой шкалы поправок на I,7-взаимодействия согласуется также с выводом работы ³ о том, что величины E°_{B} -постоянных отражают, в основном, I,6- и I,7-взаимодействия. В результате получены уравнения:

$$\text{pK}_a = (10,70 \pm 0,10) - (0,47 \pm 0,03) \varphi - (1,24 \pm 0,15) (\varphi - \varphi_0) \quad (1)$$

$$(R = 0,993, \quad s = 0,10)$$

и

$$\text{pK}_a = (10,72 \pm 0,09) - (0,46 \pm 0,03) \varphi + (0,34 \pm 0,06) \Delta E^\circ_{\text{B}} \quad (2)$$

$$(R = 0,994, \quad s = 0,10)$$

сопоставимые по своим статистическим показателям. Приложение второго варианта ко всей серии (I-I2) привело к уравнению

$$\text{pK}_a = (10,77 \pm 0,13) - (0,46 \pm 0,04) \varphi + (0,43 \pm 0,08) \Delta E^\circ_{\text{B}} + (3)$$

$$- (0,13 \pm 0,11) \sigma^*$$

$$(R = 0,999, \quad s = 0,14).$$

Уравнение (3) свидетельствует о незначимости вклада индукционного взаимодействия. Все приведенные уравнения не содержат также вклада, учитывающего стерические препятствия резонансу. Возможность пренебрежения этим вкладом связано, новидимому, с ограниченностью набора использованных данных, так как ожидаемые на основе зависимости $pK_a - \Delta\Delta H$ значение pK_a для трет.- $C_4H_9CH_2NO_2$ (II,5) сильно отклоняется от уравнений (I) - (3).

Для серии $RCHClNO_2$ зависимости типа (I) или (2) оказались неприменимыми. Однако, допустив наличие стерических препятствий резонансу и возможность их учета вкладом, пропорциональным E'_s - постоянным заместителей R (см. ниже), данные для этой серии описываются уравнением

$$pK_a = (7,50 \pm 0,08) - (1,56 \pm 0,05) E'_s - (0,62 \pm 0,03) \varphi + (2,31 \pm 0,11) \Delta E_s^0 \quad (4)$$

$$(R = 0,999, \quad s = 0,08).$$

Вариант $pK_a = f(E'_s, \varphi, \varphi - \varphi_0)$ приводит к более грубой корреляции ($s = 0,50$).

Геминальные динитроалканы.

Данные, использованные при анализе кислотности гем. динитроалканов $RCH(NO_2)_2$, приведены в табл.3. Значения $pK'_a = pK_a - \lg n_H$ даны по ^{I,16}, значения E^* (энергии возбуждения соответствующих нитронатов) по ¹⁶⁻²⁰, значения $\Delta\Delta H = \Delta H_f^0(RCH_3C=CH_2) - \Delta H_f^0(RCH_3CHCH_3)$ и $\Delta\Delta G = \Delta G_f^0(RCH_3C=CH_2) - \Delta G_f^0(RCH_3CHCH_3)$ вычислены исходя из данных для 298°K, приведенных в ¹³.

В отличие от нитроалканов, зависимость между значениями pK_a гем. динитроалканов и $\Delta\Delta H$ или $\Delta\Delta G$ дегидрирования соответствующих алканов нелинейна (рис.2). Из этого следует, что в данном случае (аналогично серии $RCHClNO_2$) стабильность анионов должна существенно зависеть от влияния какого-то другого фактора помимо φ -взаимодействия. Таким формальным фактором, учитывающим, как и φ -постоянные, близкие взаимодействия, является влияние, описываемое

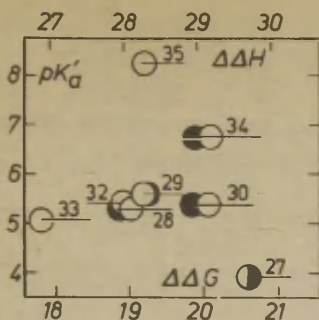


Рис. 2.

Зависимость между значениями pK'_a гем.динитроалканов $RCN(NO_2)_2$ и $\Delta\Delta H$ (○) или $\Delta\Delta G$ (●) де-гидрирования соответствующих алканов.

E'_S - постоянными. Более того, возбуждение динитрокарбанионов ^{21}I в некоторой степени аналогично распаду активированного состояния гидролиза сложных эфиров²². Проверка такого предположения показало, что при отсутствии I,7-взаимодействий влияние α -разветвления на энергии возбуждения алкил-замещенных динитрокарбанионов действительно описывается E'_S - константами соответствующих заместителей (рис.3). В более точном приближении можно учитывать и вклад, пропорциональный φ - постоянным. Вся серия (27-29,31,33-38)

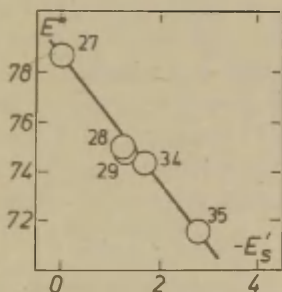


Рис. 3.

Зависимость энергий возбуждения нитронатов $RC(NO_2)_2^-$ от E'_S - констант заместителей.

описывается уравнением

$$\Delta E^* = (2,33 \pm 0,19) E'_S - (0,21 \pm 0,09) \varphi - (1,89 \pm 0,13) \Delta E_S^0 + (4,43 \pm 0,11) \sigma^* \quad (5)$$

($R = 0,999$, $s = 0,12$).

Таблица 3

Данные для анализа зависимости кислотности гем.динитроалканов $RCH(NO_2)_2$ от их строения.

№ ц/п	Заместитель R	pK'_a	E^* ккал/моль	$\Delta\Delta H$ ккал/моль	$\Delta\Delta G$ ккал/моль
27	H	3,93	78,7	29,7	20,6
28	CH_3	5,30	75,0	28,1	18,9
29	C_2H_5	5,61	74,8	28,2	19,2
30	C_3H_7	5,39	-	29,2	19,8
31	C_4H_9	5,45	74,8	-	-
32	i- C_4H_9	5,40	-	28,0 ^а	-
33	neo- C_5H_9	5,05	74,2	26,9 ^б	-
34	i- C_3H_7	6,77	74,4	29,2	19,9
35	t- C_4H_9	8,24	71,6	28,3 ^в	-
36	$C_6H_5CH_2$	4,54	75,8	-	-
37	$HOCH_2$	4,24	78,1	-	-
38	CH_3OCH_2	3,56	78,3	-	-
39	$NCCH_2$	2,34	78,7	-	-
40	C_6H_5	3,89	76,5	-	-
41	J	3,19	73,2	-	-
42	Br	3,58	74,3	-	-
43	Cl	3,53	74,1	-	-
44	F	7,70	74,3	-	-
45	CN	-6,22	82,9	-	-
46	O_2N	0,14	81,8	-	-

а ΔH°_{cf} 2,4-диметил-I-пентена равно - 20,27^{I4};

б ΔH°_{cf} 2,4,4-триметил-I-пентена равно - 26,68^{I4};

в ΔH°_{cf} 2,3,3-триметил-I-бутена равно - 20,67^{I4}.

Для диссоциации соединений (27-35) с только алкильными заместителями было проверено соблюдение зависимостей $\rho K'_a = f(E'_s, \varphi, \Delta E_s^0)$ и $\rho K'_a = f(E'_s, \varphi_0, \varphi - \varphi_0)$. Первый из них имеет вид

$$\rho K'_a = (3,96 \pm 0,17) - (1,78 \pm 0,10) E'_s - (0,21 \pm 0,07) \varphi + (2,09 \pm 0,14) \Delta E_s^0 \quad (6)$$

(R = 0,999, s = 0,18)

и описывает данные значительно лучше второго (R = 0,996, s = 0,61). Ввиду близости значений чувствительностей к E'_s и ΔE_s^0 -константам, можно уравнение (6) заменить практически эквивалентной зависимостью

$$\rho K'_a = (3,97 \pm 0,24) - (0,29 \pm 0,08) \varphi - (1,85 \pm 0,14) \Delta E'_s \quad (7)$$

(R = 0,985, s = 0,24),

где значение $\Delta E'_s$ учитывает только α -разветвление (т.е. для первичных алкилов равно -1,31, для вторичных -1,71 и для третичных -2,78).

Для всей серии (27-39) приложимо уравнение

$$\Delta \rho K'_a = -(1,78 \pm 0,10) E'_s - (0,21 \pm 0,08) \varphi + (2,06 \pm 0,15) \Delta E_s^0 + (2,29 \pm 0,15) \sigma^* \quad (8)$$

(R = 0,999, s = 0,20).

Пользуясь уравнением (5), можно оценить влияние на процесс $C_{Sp}^3 \rightarrow C_{Sp}^2$ неалкильных заместителей, непосредственно связанных с реакционным центром. Хотя найденные на основе этого уравнения значения E'_s -постоянных таких заместителей (см. табл.4) включают в себя не только стерическое влияние (аналогично алкильным заместителям!), они представляют собой количественную меру суммарных влияний на процесс $C_{Sp}^3 \rightarrow C_{Sp}^2$. Для кислотности гем.динитроалка-

Таблица 4

Значения E'_s -постоянных некоторых заместителей, оцененные на основе уравнения (5).

Заместитель	C_6H_5	J	Br	Cl	F	NC	NO_2
$-E'_s$	1,7	6,3	6,5	6,6	7,2	3,9	4,8

нов с такими заместителями, в отсутствии дополнительных влияний, должно быть приложимо уравнение (8). Фактически были найдены следующие отклонения ($R_{d.n.} = \Delta pK_a \text{ эксп.} - \Delta pK_a \text{ расч.}$): $-0,7$ (C_6H_5), $-6,0$ (J), $-5,0$ (Br), $-5,0$ (Cl), $-0,5$ (F), $-8,4$ (CN), $-2,7$ (NO_2). Следовательно, для всех гем.динитроалканов, содержащих эти заместители (за исключением разве только C_6H_5 и F), характерно дополнительное взаимодействие, повышающее их кислотность. Для заместителей C_6H_5 , Br, Cl, F и CN дополнительные вклады удовлетворительно пропорциональны отклонениям (см. рис. 4) точек для соответственно замещенных моонитроалканов от $pK_a - \Delta \Delta H$ зависимости (рис. I).

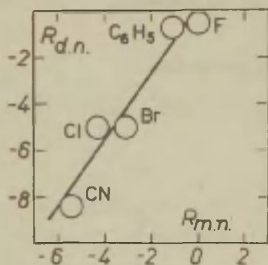


Рис. 4.

Зависимость между разностями ожидаемых и экспериментальных значений pK_a для моонитроалканов ($R_{m.n.}$) и гем.динитроалканов ($R_{d.n.}$).

Другие карбокислоты.

Данные по кислотностям этиловых эфиров α -нитрокарбоновых и β -оксокарбоновых кислот, а также β -дикетонных, пригодные для проверки применимости к ним аналогичных корреляций, приведены в табл. 5.

По варианту $pK'_a = f(\varphi, \Delta E^o_{\beta}, E'_{\beta})$ были получены следующие результаты:

I) для этиловых эфиров α -нитрокарбоновых кислот

$$pK'_a = (6,13 \pm 0,17) - (1,65 \pm 0,20)E'_{\beta} - (0,36 \pm 0,08)\varphi + (2,44 \pm 0,32)\Delta E^o_{\beta} \quad (9)$$

($r = 0,999$, $s = 0,17$);

Таблица 5

Данные для анализа зависимости от строения кислотности этиловых эфиров α -нитрокарбоновых кислот, этиловых эфиров β -оксокарбоновых кислот и β -дикетонов.

Заместитель R	pK _a для		
	RCH(NO ₂)CO ₂ C ₂ H ₅	RCH(CH ₃ CO)CO ₂ C ₂ H ₅	ROH(CH ₃ CO)COCH ₃
H	6,12	10,94	9,30
CH ₃	6,57	12,42	10,87
C ₂ H ₅	7,20	12,87	11,34
C ₃ H ₇	6,83	-	-
C ₄ H ₉	6,86	13,2 ^a	-
i-C ₄ H ₉	6,53	-	-
i-C ₃ H ₇	8,08	15	12,85
sec-C ₄ H ₉	7,25	-	-

^a Эта точка не включена в корреляцию.

2) для этиловых эфиров β -оксокарбоновых кислот

$$pK'_a = (10,93 \pm 0,17) - (3,55 \pm 0,24) E'_s - (0,76 \pm 0,10) \varphi \quad (I0)$$

(R = 0,998, s = 0,17);

3) для β -дикетонов

$$pK'_a = (9,30 \pm 0,01) - (2,87 \pm 0,01) E'_s - (0,51 \pm 0,01) \varphi \quad (II)$$

(R = 0,999, s = 0,01).

В серии этиловых эфиров β -оксокарбоновых кислот точка для R = C₄H₉ отклоняется от корреляции на 1,0 единицы, что дает ориентировочное значение чувствительности к ΔE_s^0 , равное 3.

Обсуждение результатов.

Из приведенных данных следует, что процесс диссоциации нитроалканов в водной среде можно моделировать реакцией дегидрирования соответствующих алканов в газовой фазе, которой содействует усиление ближних взаимодействий. В случае гем. динитроалканов такое прямое моделирование невозможно, вероятно, из-за несимбатности взаимодействий между R и

CH_3 с одной, и между R и NO_2 с другой стороны, приводящей к существенным стерическим препятствиям резонансу при усилении ближних взаимодействий. Однако, стерические препятствия резонансу можно описать $E'_s(E_s)$ -константами соответствующих заместителей. Следовательно, наиболее существенные эффекты строения, определяющие кислотность карбокислот, нельзя связать с каким-то эффектом сольватации, специфическим для данной реакции.

В случае алкильных и замещенных алкильных (типа XCH_2) заместителей влияние ближнего окружения на процесс собственно диссоциации можно в первом приближении описать φ -и σ^* -константами, а на стабильность анионов - $E'_s(E_s)$ -и σ^* -константами. "Аномальность" (см. ^{1,23}) заместителей типа XCH_2 является просто следствием пониженных значений их φ -констант.

Экстраполяция этих закономерностей на электроотрицательные заместители приводит к выводу, что им свойственно дополнительное взаимодействие, повышающее кислотность соответствующих карбокислот. Следует отметить, что в другой трактовке (см. напр. ²³) величин pK_a и спектральных характеристик анионов нитросоединений, эффект, учитываемый нами в составляющей, пропорциональной постоянным E'_s (частично также во вкладе, определяемой φ -константами), включен либо в индукционные составляющие, либо в величины отклонений от линейности с постоянными σ^* для специально отобранной группы заместителей. Эти отклонения, знак которых соответствует понижению кислотности, интерпретирова-

ны как " α -эффект", обусловленный р-электронным взаимодействием, дестабилизирующим карбанион. Принятый же в этой работе подход приводит к обратному по знаку дополнительному эффекту для этих заместителей и исключает для них любой тип отталкивания в анионах, не отождествляемый с обычным стерическим эффектом, учтенным в уравнениях (4) и (8). Соблюдение единой для заместителей F, Cl, Br, C₆H₅, CN пропорциональной зависимости соответствующими вкладами в сериях диссоциации моно- и динитроалканов дает основание приписать этому дополнительному эффекту содержание резонансного влияния -R заместителей. Из перечисленных заместителей -R свойства присущи всем (Cl и Br обладают вакантными α -орбиталями) за исключением F. Действительно, указанные отклонения для F практически равны нулю в случае как моно-, так и динитроалканов. То же верно для C₆H₅ в случае динитроалканов, что легко объяснимо некопланарным расположением фенильного кольца²³ (стерические препятствия резонансу).

Из дальних влияний наиболее существенно I,7-взаимодействие. Это влияние, повышающее кислотность карбокислот, можно описать разностями φ - и φ_0 -констант заместителей или E_s^o -констант данного и модельного заместителей, причем второй способ можно считать более общим.

Л и т е р а т у р а .

1. А.И.Тальвик, Реакц.способн.орг.соедин., 9, №1(31), 233 (1972).
2. Б.И.Истомин, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соедин., 8, №3(29), 845 (1971).
3. Б.И.Истомин, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соед., 9, №2(32), 433 (1972).
4. Б.И.Истомин, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соед., 10, №2(36), 567 (1973).
5. Б.И.Истомин, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соед., 9, №2(32), 469 (1972).

6. Б.И.Истомин, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соед., 9, №3(33), 847 (1972).
7. Б.И.Истомин, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соед., 10, №2(36), 583 (1973).
8. Справочник химика, Г.З., Госхимиздат, М.Л., 1965.
9. И.В.Тальвик, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соед., 8, №2(28), 445 (1971).
10. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Химия, Л., 1967.
11. А.Г.Базанов, И.В.Целинский, Н.Б.Никольская, М.Ф.Козлова, Б.В.Гидаспов, Реакц.способн.орг.соед., 10, №3(37), 817 (1973).
12. Х.Р.Тимотхеус, В.Г.Тимотхеус, Э.Х.Лоодмаа, Реакц.способн.орг.соед., 9, №4(34), 1161 (1972).
13. Д.Сталл, Э.Вестрам, Г.Зинке, Химическая термодинамика органических соединений, Мир, М., 1971.
14. J.D.Rockenfeller, F.D.Rossini, J.Phys.Chem., 69, 267 (1961).
15. В.П.Колесов, Т.С.Папина, ЖФХ, 44, 1101 (1970).
16. В.К.Крылов, И.В.Целинский, Ж. Орг. Химии, 8, 233 (1972).
17. И.В.Целинский, А.С.Косымина, В.Н.Дронов, И.Н.Шохор, Реакц.способн.орг.соед., 7, №1(23), 50 (1970).
18. В.И.Словецкий, Л.В.Охлобыстина, А.А.Файнзильберг, А.И.Иванов, Л.И.Бирикова, С.С.Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 2063.
19. T.N.Hall, J.Org.Chem., 29, 3587 (1964).
20. Г.И.Колесецкая, И.В.Целинский, Л.И.Багал, Реакц.способн.орг.соед., 6, №2(20), 387 (1969).
21. M.J.Kamlet, D.J.Glover, J. Org. Chem., 27, 537 (1962).
22. Р.У.Тафт, мл., 13 гл. в книге "Пространственные эффекты в органической химии", Изд. ин. лит., Москва, 1960.
23. И.В.Целинский, Основность и нуклеофильность I,I-динитрокарбанионов, диссертация, Ленинград, 1974.

ВЛИЯНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ
ТРАНС-ФЕНИЛ- β -ХЛОРВИНИЛКЕТОНА С АМИНАМИ

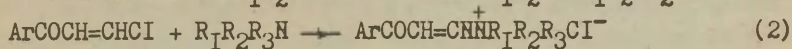
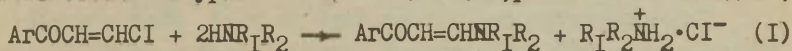
А.Ф.Попов, Л.И.Костенко

Донецкое отделение физико-органической химии института
физической химии им. Л.В.Писаржевского АН УССР, г.Донецк

Поступило 25 июня 1974 г.

Исследовано влияние различных растворителей на скорость реакции транс-фенил- β -хлорвинилкетона с бензиламином, диэтиламином и триэтиламином. Количественно оценено действие специфической сольватации ряда растворителей (диоксан, бензол, ацетон, метанол, изопропиловый спирт, диметилформамид, диметилацетамид) и обсужден механизм их воздействия на скорость данных процессов. Полученные данные согласуются со сделанным ранее предположением относительно возможности образования внутримолекулярной водородной связи в переходном состоянии для реакции с участием первичных и вторичных аминов.

При исследовании влияния эффектов среды на скорость реакций транс-арил- β -хлорвинилкетон¹ов с аминами, протекающих в соответствии с уравнениями²) (1) и (2), ранее было найдено,



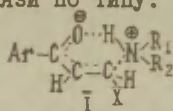
что влияние растворителей, взаимодействующих с реагентами по механизму неспецифической сольватации, хорошо описывается уравнением Кирквуда² :

$$\lg k = \lg k_0 + b \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \quad (3)$$

²) Уравнение (1) справедливо для реакций с участием первичных и вторичных, а уравнение (2) — третичных аминов¹.

Здесь k и k_0 — соответственно константы скорости реакции в среде с диэлектрической постоянной ϵ и в газовой фазе ($\epsilon=1$), а b — коэффициент, характеризующий чувствительность реакции к природе растворителя. Величина этого коэффициента определяется разностью между полярностью исходных веществ и переходного состояния ².

При этом оказалось, что влияние диэлектрической постоянной растворителя на скорость реакций с участием третичных аминов существенно отличается от такового для реакции с первичными и вторичными аминами. На основании этих и других ³ данных был сделан вывод ¹ о возможности в последнем случае стабилизации переходного состояния с помощью внутримолекулярной водородной связи по типу:



С целью дальнейшей детализации механизма рассматриваемых процессов представляет несомненный интерес исследовать влияние на их скорость растворителей, действующих по механизму специфической сольватации. Настоящая работа посвящена изучению влияния указанных растворителей на реакции транс-фенил- β -хлорвинилкетона с представителями первичных (бензиламин), вторичных (диэтиламин) и третичных (триэтиламин) аминов.

Скорость исследованных реакций во всех растворителях хорошо описывается уравнениями второго порядка, которое для случая первичных и вторичных аминов имеет вид (4), а для третичных — (5):

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-2x) \quad (4)$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (5)$$

Константы скорости, рассчитанные по интегральным формам этих уравнений, представлены в табл. I. Там же для сравнения приведены полученные ранее данные для тех же реакций в некоторых неспецифически сольватирующих растворителях (тетрахлорэтилен и нитробензол). Сопоставление полученных

Таблица I

Константы скорости реакций транс-фенил- β -хлорвинилкетона с аминами в различных растворителях при 25°

№ п/п	Растворитель	ε_{25°	Бензиламин		Диэтиламин		Триэтиламин	
			$k \cdot 10^4$ л/моль·сек	п ^{а)}	$k \cdot 10^4$ л/моль·сек	п ^{а)}	$k \cdot 10^4$ л/моль·сек	п ^{а)}
1.	Бензол	2.284 ^{б)}	200 ⁵	—	5950±20	28	11.0±0.1	7
2.	Диоксан	2.209	838±5	53	6840±60	41	20.9±1.2	8
3.	Ацетон	20.74	804±8	17	6080±40	12	98.6±1.2	8
4.	Диметилформамид	36.7 ^{б)}	—	—	17400±200	20	287±4	10
5.	Диметилацетамид	37.78	—	—	—	—	135±2	5
6.	Изопропиловый спирт	18.30	3550 ³	—	16300 ⁶	—	340±6	12
7.	Метанол	32.65	1850±20	24	7390±120	32	360±5	7
8.	Тетрахлорэтилен	2.300	—	—	3070 ¹	—	0.303 ¹	—
9.	Нитробензол	34.82 ^{б)}	462 ⁵	—	—	—	274 ¹	—

а) Число экспериментальных точек, по которым рассчитывалось среднее значение константы.

б) При 20°.

результатов показывает, что исследуемые процессы достаточно чувствительны к действию специфической сольватации. Последнее проявляется, например, в том, что скорость реакций в бензоле и диоксане заметно отличается от скорости в близком к ним по полярности тетрахлорэтилене (ср. №№ 1, 2 и 8 в табл. I). Особенно значительно эти различия проявляются для процесса с участием триэтиламина.

Сравнение данных для реакций в таких растворителях, как диметилформамид (№ 4), метанол (№ 7) и равный им по полярности нитробензол (№ 9), также показывает отчетливое влияние специфической сольватации на скорость рассматриваемых процессов. При этом действие ее оказывается различным для реакций с участием различных аминов. Последнее особенно отчетливо видно и при переходе от нитробензола (№ 9) к ацетону (№ 3), где для случая бензиламина наблюдается почти двукратное ускорение процесса, а для реакции с триэтиламином имеет место уже заметное уменьшение скорости (почти в три раза).

При количественном рассмотрении влияния специфической сольватации исследованных растворителей необходимо учитывать, что они взаимодействуют с участниками реакции одновременно и по механизму неспецифической сольватации. Влияние последнего эффекта может быть оценено при помощи уравнения (3) на основании найденных ранее ^{1,5} значений $lg k_0$ и b , а также величин ϵ (табл. I). Разность между вычисленными таким образом значениями констант скорости и экспериментально найденными — $(\Delta lg k)_{сп.}$, численно равные отклонения соответствующих точек на рис. I, характеризуют действие только специфической сольватации. Их значения приведены в табл. 2. Наблюдаемое проявление специфической сольватации в каждом случае обусловлено образованием различных комплексов между молекулами растворителя и участниками реакции.

Для растворителей, которые в таких случаях обычно выступают в качестве электронодоноров, возможны следующие взаимодействия (рассматривается реакция с участием первичного амина):

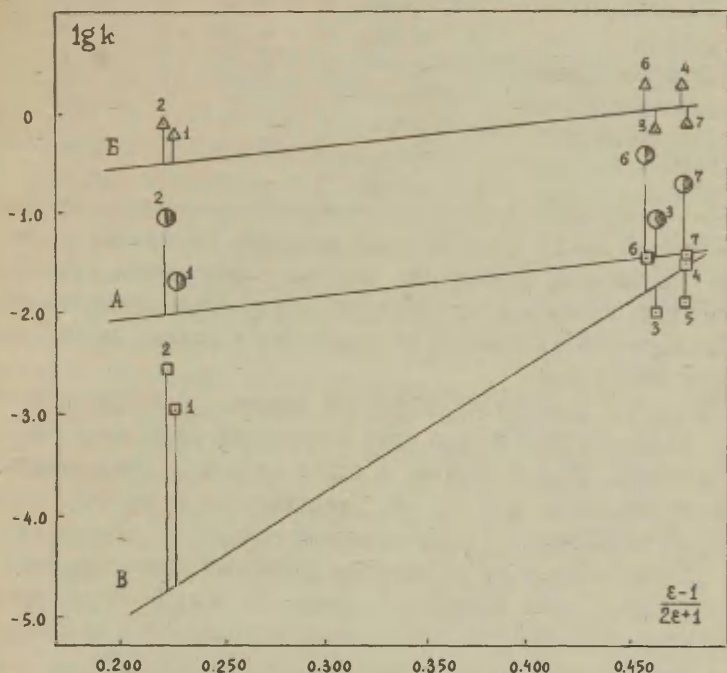
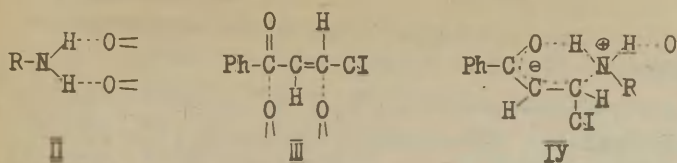


Рис. I. Сопоставление величин $\lg k$ скорости реакции транс-фенил- β -хлорвинилкетона с бензиламином (А), диэтиламином (Б) и триэтиламином (В) со значениями $\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$ некоторых растворителей. Прямые проведены с учетом влияния неспецифической сольватации ^I. Нумерация точек соответствует табл. I.

Образование ассоциата типа II, переходящего затем в IV, за счет увеличения электронной плотности на атоме азота в

Таблица 2

Значения ($\Delta \lg k$)_{сп.} для реакций транс-фенил- β -хлорвинилкетона с аминами в различных растворителях

№ п/п	Растворитель	Бензиламин	Диэтиламин	Триэтиламин
1.	Бензол	+0.30	+0.27	+1.70
2.	Диоксан	+0.94	+0.39	+2.06
3.	Ацетон	+0.30	-0.24	-0.36
4.	Диметилформамид	-	+0.17	-0.10
5.	Диметилацетамид	-	-	-0.42
6.	Изопропиловый спирт	+0.96	+0.19	+0.24
7.	Метанол	+0.63	-0.20	+0.01

амине должно вести к возрастанию скорости процесса. В то же время сольватация электронных центров транс-фенил- β -хлорвинилкетона по типу III способствует замедлению процесса из-за блокировки этих центров по отношению к атаке на них со стороны нуклеофила.

В случае реакции со вторичным амином, у которого при атоме азота имеется только один водородный атом, образование структуры типа II должно, с одной стороны, увеличивать скорость процесса, а с другой, уменьшать ее из-за препятствия образованию внутримолекулярной водородной связи по типу I. Для реакции же с участием третичных аминов взаимодействие между растворителем и амином по типу II отсутствует, а влияние указанной сольватации на скорость процесса будет определяться только образованием структуры III.

С точки зрения изложенных выше представлений о специфическом воздействии электронодонорных растворителей на кинетику исследуемых реакций рассмотрим соответствующее влияние ацетона. Здесь, как следует из табл. 2 и рис. I, из-за указанной выше сольватации электрофила наблюдается заметное торможение процесса с участием триэтиламина. Примерно в такой же степени замедляется и реакция с диэтиламином, где, по-видимому, полностью компенсируются ускоряющее и за-

медлящее действие сольватации амина по типу $\overline{\text{II}}$, а наблюдаемый эффект, как и в реакции третичного амина, обусловлен только образованием структуры $\overline{\text{III}}$. Повышение скорости процесса наблюдается только для реакции бензиламина, где ускоряющее действие сольватации по типу $\overline{\text{II}}$ и, особенно, $\overline{\text{IV}}$ превышает тормозящий эффект, обусловленный комплексобразованием по типу $\overline{\text{III}}$ и разрывом одной из водородных связей типа $\overline{\text{II}}$ при образовании внутримолекулярной связи (см. структуру $\overline{\text{IV}}$).

Аналогичным образом можно, по-видимому, интерпретировать наблюдаемое специфическое влияние и таких растворителей, как диметилформамид и диметилацетамид, которые при образовании различных ассоциатов могут выступать в качестве сильных электронодоноров⁴. Что же касается влияния диоксана, который также является электронодонорным растворителем, то полученные здесь результаты (табл. 2, №4) свидетельствуют о более сложном взаимодействии его с участниками реакции, чем это описывается структурами $\overline{\text{II}}$ – $\overline{\text{IV}}$. Например, для реакции третичного амина вместо предсказанного выше относительного торможения наблюдается существенное (более, чем в 100 раз) ускорение. Это ускорение значительно превышает таковое для реакции с участием первичного и вторичного аминов. По-видимому, здесь, как и в других аналогичных реакциях⁷, кроме электронодонорных свойств диоксана проявляется и его конформационная поляризуемость⁸. Суть этого эффекта состоит в том, что в поле сильного диполя диоксан из менее полярной конформации ("кресло") переходит в более полярную ("ванна"). Таким образом, специфическое влияние диоксана обусловлено двумя составляющими: электронодонорностью и поляризуемостью. Полное разделение их пока представляет определенные трудности. Однако на основании примерного равенства логарифмов констант ассоциации ацетона и диоксана с фенолом (соответственно 1.03 ± 1.06 и 0.63 ± 1.21 ⁹) и величин B , характеризующих их нуклеофильную способность (116 и 129 ⁴), для популяционных сравнений можно предположить, что электронодонорные свойства этих растворителей примерно одинаковы (ср.¹⁰). Отсюда следует, что разность их величин ($\Delta \lg k$)_{сп.} в

табл.2 будет характеризовать только влияние поляризуемости диоксана.

Поскольку с ростом дипольного момента сольватируемых частиц поляризуемость растворителя должна возрастать⁸, то вызываемое этим эффектом отклонение от кирквудовской прямой — $(\Delta 1gk)_{\text{сп.}}$ — будет обусловлено разностью в полярности переходного и исходного состояний. Эта же разность определяет и величину наклона кирквудовской прямой². Поэтому ускоряющее действие диоксана, обусловленное его конформационной поляризуемостью, должно быть линейно связано с величиной δ в уравнении (3), и соответствующая зависимость должна проходить через начало координат. Действительно, как следует из рис.2 А, между разностью $(\Delta 1gk)_{\text{сп.}}$ для ди-

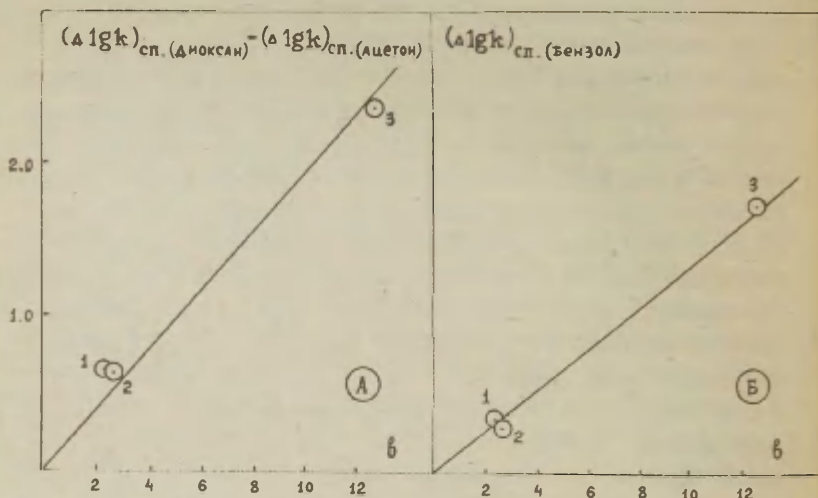


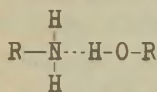
Рис.2. Зависимость $(\Delta 1gk)_{\text{сп. (диоксан)}} - (\Delta 1gk)_{\text{сп. (ацетон)}}$ (А) и $(\Delta 1gk)_{\text{сп. (бензол)}}$ (Б) от чувствительности реакций к изменению полярности среды — δ — для реакции транс-фенил- β -хлорвинилкетона с бензиламином (1), диэтиламином (2) и триэтиламином (3).

оксана и ацетона, с одной стороны, и величинами δ , с другой, указанная зависимость соблюдается. С учетом прибли-

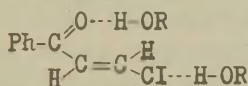
женности сделанных выше предположений и возможных ошибок в определении численных значений соответствующих величин следует признать, что все точки удовлетворительно ложатся на общую прямую.

Аналогичная зависимость (рис. 2 Б) получается и при сопоставлении с величинами δ значений ($\Delta 1gk$)_{сп.} для бензола, специфическое влияние которого обусловлено преимущественно поляризуемостью его молекул⁷.

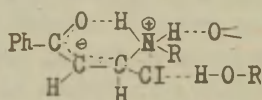
При рассмотрении влияния специфической сольватации спиртов необходимо учитывать то, что они при образовании водородных связей могут выступать как в качестве акцептора, так и донора электронов. В последнем случае их комплексы с рассматриваемыми в настоящей работе участниками реакций будут иметь структуру типа II–IV. Если же при образовании водородной связи молекула спирта является акцептором электронов (донором водорода), то соответствующие комплексы будут иметь вид:



Y



UI -



UPI

Образование указанных связей по-разному будет влиять на скорость процессов. Ассоциация по типу II, переходящая затем в IV, будет, как отмечалось выше, содействовать течению реакции с участием первичных и не влиять на реакции вторичных и третичных аминов. Взаимодействие спиртов с аминами по типу Y будет замедлять скорость процесса с участием всех аминов как путем уменьшения электронной плотности на атоме азота, так и вследствие его стерического блокирования. Препятствовать реакции также должно взаимодействие данных растворителей с электрофильным агентом по типу III. Образование водородной связи типа $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{R}$ в UI, сохраняющейся в UPI, должно способствовать некоторому увеличению скорости процесса для реакций всех аминов за счет повышения дефицита электронов на β -углеродном атоме. Связь же $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{OR}$ в UI, способствующая стягиванию электронной плотности с остальных

фрагментов молекулы, по-видимому, не должна влиять на скорость реакций с участием первичных и вторичных аминов, поскольку она затем будет препятствовать образованию комплекса I (см. структуру УП). В случае третичных аминов эта связь, вероятно, должна способствовать реакции за счет стабилизации отрицательного заряда на атоме кислорода в переходном состоянии.

Таким образом, влияние спиртов на рассматриваемые реакции по механизму специфической сольватации оказывается чрезвычайно сложным. Наблюдаемое ускорение для реакции первичного амина (см. № 6 и 7 в табл. 2 и на рис. I), по-видимому, обусловлено тем, что ускоряющее влияние сольватации по типу П, УI, УП превосходит тормозящий эффект, обусловленный образованием структур III и У. В случае реакций вторичного амина образование структуры П не влияет на скорость процесса, а для третичного амина она не образуется вовсе, и поэтому наблюдаемое здесь увеличение скорости реакций оказалось значительно меньше. При этом несколько большее ускорение реакции третичного амина по сравнению со вторичным, по-видимому, можно связать с положительным влиянием сольватации типа $C=O \cdots H-O-R$ в УI.

Интересно отметить, что ускоряющее действие специфической сольватации изопропилового спирта во всех случаях оказалось несколько эффективнее, чем метилового. Этот факт хорошо согласуется с полученными ранее данными по специфическому влиянию спиртов на скорость взаимодействия фенацилбромидов с алифатическими аминами, где тормозящее влияние метилового спирта было больше, чем у изопропилового IO, II. Наблюдаемое различие во влиянии этих двух спиртов объяснить пока трудно, хотя можно предположить, что в метаноле, как в более кислом спирте I2, за счет сольватации типа У торможение реакций с участием всех аминов оказывается более существенным.

Э к с п е р и м е н т а л ь н а я ч а с т ь

Транс-фенил-β-хлорвинилкетон I3, бензиламин 3 и диэтиламин 6 приготавливали для кинетических измерений по описан-

ным методикам. Триэтиламин (ч) перегоняли над небольшим количеством п-толуолсульфохлорида (Iг на 100 мл триэтиламина), дважды перегоняли над металлическим натрием, отбирая среднюю фракцию. Т.кип. 89.0-89.5 ^{I4}, стр.213. Бензол ^{I3}, изопропиловый спирт ^{I3}, ацетон ^{I5}, диоксан ^{I6}, диметилформамид ^{I7} очищали обычными способами. Очистку диметилацетамида проводили аналогично диметилформамиду.

Методика проведения кинетических измерений и математической обработки результатов описана ранее ^{I3}.

Л и т е р а т у р а

1. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Л.И.Костенко, И.И.Тормосин, ДАН СССР, 211, 353 (1973).
2. Э.Амис, Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций, "Мир", М., 1968.
3. А.Ф.Попов, Л.М.Литвиненко, Л.И.Костенко, ЖОрХ, 9, 982 (1973).
4. I.A.Koppel, V.A.Palm, "Advances in Linear Free Energy Relationships, Plenum Press, L.-N.Y., 1972.
5. Л.И.Костенко, А.Ф.Попов, Л.М.Литвиненко, И.И.Тормосин, ЖОрХ (в печати).
6. А.Ф.Попов, Л.И.Костенко, Л.М.Литвиненко, А.А.Яковец, ЖОрХ, 8, 2144 (1972).
7. А.Ф.Попов, Ж.П.Гельбина, Л.М.Литвиненко, ЖОрХ, 7, 2327 (1971).
8. M.Ledger, P.Suppan, Spectr. acta, 23 A, 3007 (1967).
9. A. Murthy, C.Rao, Applied Spectroscopy Reviews, Marcel Dekker, N.Y.-L., 69 (1968).
10. Ж.П.Гельбина, Канд.диссертация, Донецк (1973).
11. Ж.П.Гельбина, А.Ф.Попов, Л.М.Литвиненко, Реакц.способн. орг.соед., 8, 899 (1971).
12. Э.М.Арнетт, в сб. "Современные проблемы физической органической химии", "Мир", М. 195 (1967).
13. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Л.И.Костенко, ЖОрХ, 8, 876 (1972).

- I4. А.Вайсбергер, Э.Проскауэр, Дк.Риддик, Э.Тупс, Органи-
ческие растворители, ИЛ, М., 1958.
- I5. R.Hudson, J.Wardill, J. Chem. Soc. , 1950. 1729.
- I6. Лабораторная техника органической химии, "Мир", М., 602
(1966).
- I7. Общий практикум по органической химии, "Мир", М., 613
(1965).

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОЦЕССЕ ФОТОИНИЦИИРОВАННОЙ ДЕГРАДАЦИИ

Л.Паальме, А.Туулметс, У.Кирсо, М.Губергриц

Институт химии Академии наук Эст.ССР, г.Таллин, Эст.ССР

Поступило 27 июня 1974 г.

Определены константы скорости фотоинициированного разложения 27 полициклических ароматических углеводов (ПАУ), растворенных в бензоле, в присутствии кислорода и в атмосфере аргона. Проведена корреляция констант скорости деградации с различными МО-индексами и константами σ_r Стрейтвизера. Изученная реакция мало чувствительна к изменению электронной плотности у реакционного центра. Показано, что канцерогенность ПАУ тем больше чем выше его реакционная способность.

Многие полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) обладают выраженными канцерогенными свойствами, что послу-

жило причиной активного поиска взаимосвязи структуры молекул ПАУ с их физиологической активностью или с их реакционной способностью в ряде химических превращений. В качестве количественных характеристик структуры ПАУ в настоящее время чаще всего применяются индексы реакционной способности их, определенные тем или иным путем по методу молекулярных орбит — МО. Наряду с индексами, определенными по методу МО, известна разработанная Стрейтвизером⁴ эмпирическая шкала полярных констант σ_r , характеризующих взаимосвязь структуры и реакционной способности ПАУ по аналогии с уравнением Гаммета

$$\lg k/k_0 = \sigma_r \rho'$$

Здесь — k и k_0 — соответственно константы скорости данной реакции по положению r изучаемого соединения и по альфа-положению нафталина выбранного за стандартное соединение,


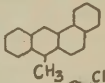
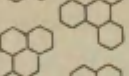
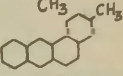

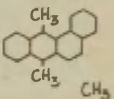

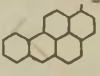

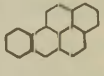

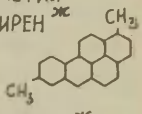
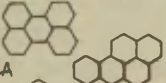
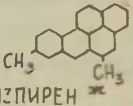

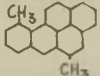

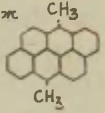
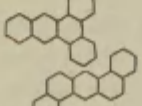
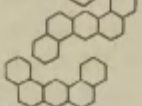
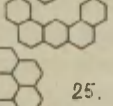
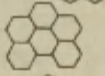
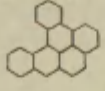

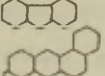
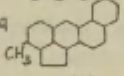
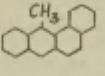
ρ' — коэффициент чувствительности реакции, который приравнен единице в случае равновесия протонирования. Таким образом, σ_r представляется мерой относительной основности положения r в каждом данном ПАУ.

Относительно мало исследовано соблюдение принципа линейности свободных энергий в реакциях ПАУ. Изученные модельные превращения сводятся к реакциям протонирования в безводной фтористоводородной кислоте¹, дейтеродепротонирования², нитрования³, хлорирования⁴⁻⁵. Реакции радикального замещения изучены для взаимодействия ПАУ с радикалами метила⁶ и трихлорметила⁷⁻⁸. Указанные примеры относятся главным образом к реакциям альтернантных углеводородов. В заключение сошлемся на интересную попытку применения Заградником и Коутецким⁹ метода корреляционного анализа для интерпретации литературных данных по реакционной способности альтернантных ПАУ разного строения.

В настоящем сообщении приводятся результаты попытки количественного сопоставления МО — индексов и σ_r — констант ряда ПАУ с их реакционной способностью в превращениях, инициированных УФ-излучением. Основанием для выбора указанного

Таблица I

Перечень изученных ПАУ

- | | | | |
|--|---|---|---|
| 1. ФЕНАНТРЕН ^а |  | 19. 10-МЕТИЛ-
1,2-БЕНЗАНТРАЦЕН ^{жс} |  |
| 2. ТРИФЕНИЛЕН ^а |  | 20. 3'-МЕТИЛ-
1,2-БЕНЗАНТРАЦЕН ^{жс} |  |
| 3. ПИРЕН ^а |  | 21. 9,10-ДИМЕТИЛ-
1,2-БЕНЗАНТРАЦЕН ^{дл} |  |
| 4. КРИЗЕН ^б |  | 22. 1-МЕТИЛ-
БЕНЗПИРЕН ^{жс} |  |
| 5. 1,2-БЕНЗАНТРАЦЕН ^в |  | 23. 6-МЕТИЛ-
БЕНЗПИРЕН ^{жс} |  |
| 6. 2,3-БЕНЗАНТРАЦЕН ^г |  | 24. 1,8-ДИМЕТИЛ-
БЕНЗПИРЕН ^{жс} |  |
| 7. ПЕРИЛЕН ^а |  | 25. 5,8-ДИМЕТИЛБЕНЗПИРЕН ^{жс} |  |
| 8. 3,4-БЕНЗПИРЕН ^а |  | 26. 5,10-ДИМЕТИЛБЕНЗПИРЕН ^{жс} |  |
| 9. 1,2-БЕНЗПИРЕН ^е |  | 27. ДИМЕТИЛАНТАНТРЕН ^{жс} |  |
| 10. 1,2,3,4-ДИБЕНЗАНТРАЦЕН ^е |  | | |
| 11. 1,2,5,6-ДИБЕНЗАНТРАЦЕН ^{жс} |  | | |
| 12. 1,2,7,8-ДИБЕНЗАНТРАЦЕН ^е |  | | |
| 13. 1,12-БЕНЗПЕРИЛЕН ^а |  | | |
| 14. 1,2,3,4-ДИБЕНЗПИРЕН ^{жс} |  | | |
| 15. КОРОНЕН ^а |  | | |
| 16. ФЛУОРЕН ^а |  | | |
| 17. 3-МЕТИЛХОЛАНТРЕН ^д |  | | |
| 18. 9-МЕТИЛ-1,2-БЕНЗАНТРАЦЕН ^{жс} |  | | |

^а Союзхимреактив ^б Austrowaren ^в British Drug Houses
^г Ltd. ^д Schuchardt ^е Fluka AG Buchs SG ^ж Gee Lawson
 Chemicals ^з из Института химии природных соединений,
 Франция.

процесса как объекта излучения послужили известные из литературы соображения¹⁰⁻¹¹ об некотором сходстве если не механизма, то общей направленности процессов фотодегидратации и метаболического окисления этих соединений в организме.

Экспериментальная часть.

Экспериментальному исследованию подвергались 27 представителей класса ПАУ растворенные в бензоле при концентрации реагента $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Перечень их приведен в табл. I. В качестве источника излучения (интенсивность 10^{16} квант/мл·сек) использовались ртутно-кварцевые лампы СВД-120 А. Опыты проводились при температуре $25^{\circ}\text{C} \pm 1,0$ в двух сериях – при насыщении раствора кислородом или аргоном. Методика исследования подробно описана в сообщении¹². Изменение концентрации исходного соединения в ходе опыта определялся спектрофотометрически, после разделения реакционной смеси при помощи тонкослойной хроматографии на окиси алюминия второй степени активности, с применением в качестве растворителя смеси петролейный эфир-хлороформ (9:1) и проявлением по УФ-флуоресценции или серной кислотой.

Константы скорости фоторазложения ПАУ рассчитались из убыли концентрации последних во времени по закону реакции псевдонулевого порядка, с воспроизводимостью в среднем $\pm 5\%$. Значения найденных констант скорости приведены в табл. 2.

Обсуждение результатов.

При изыскании количественных взаимосвязей между строением ПАУ и их реакционной способности в процессе фотодегградации, из имеющихся квантовохимических характеристик были использованы индексы свободной валентности, F_r^{\max} и энергии локализации в радикальных реакциях, I_r^{\min} . Первые относятся к изолированной молекуле, а расчет последних основан на определенных представлениях о строении переходного состояния. Тем не менее, между значениями F_r^{\max} и I_r^{\min}

Таблица 2

Константы скорости фотоиницированного разложения ПАУ
(k_1 - в атмосфере кислорода, k_2 - аргона) и значения
индекса свободной валентности, энергии локализации и σ_r .

Соединение	Константа скорости моль·л ⁻¹ ·час ⁻¹		$r_{\Gamma}^{\max a}$	$r_{\Gamma}^{\min b}$	σ_r^B	r
	$k_1 \cdot 10^5$	$k_2 \cdot 10^5$				
I	0,56	0,24	0,452	2,30	0,5	I
2	0,44	0,29	0,439	2,374	0,8	I
3	0,60	0,3	0,469	2,19	2,9 ^Д	I
4	0,592	0,203	0,457	2,24	2,6	6
5	1,42	1,84	0,514	2,04	8,2 ^Д	7,12
6	100	99	0,530	1,93	9,8	5
7	1,15	0,60	0,473	2,139	8,4	3
8	1,74	1,25	0,529	1,94	11,1	6
9	0,5	0,5	0,46 ^Г	...	1,8 ^Д	6
10	1,08	1,35	0,499	2,12	6,4 ^Д	5
11	1,08	1,68	0,498	2,13	6,5	7
12	1,44	2,52	0,510	2,08	7,7 ^Д	7
13	1,05	0,84
14	4,63	2,21
15	0,53	0,33	0,449	2,307	1,7	1
16	26,5	12,0
17	12,3	8,2
18	1,87	1,09
19	8,9	6,41
20	1,28	2,47
21	6,1
22	2,9	1,5
23	4,0	2,3
24	3,8	1,07
25	6,07	3,39
26	5,10	2,76
27	9,87	3,95

а из I3; б из I3, I4; в из 4; г из I5; д оценено в этой работе.

наблюдается хорошая корреляция⁴. Кроме указанных характеристик, в корреляционном анализе данных применялись эмпирические константы σ_r Стрейтвизера, находящиеся также в корреляции с квантовохимическими индексами. Значения заимствованных из литературных источников констант F_r^{\max} , I_r^{\min} и σ_r приведены в таблице 2.

Литературные значения σ_r для соединений 3 и 5 (пирен и 1,2-бензантрацен) отклоняются от линейных корреляций с индексами свободной валентности и величинами энергий локализации. Поэтому значения соответствующих σ_r для указанных соединений были уточнены на основании корреляционных уравнений VII-VIII в табл.3. Аналогично, из корреляции между I_r^{\min} и F_r^{\max} (ур. IX в табл.3), было определено значение I_r^{\min} для соединения 9, равное 2,26. Новые значения констант использовались в корреляционном анализе наших экспериментальных данных.

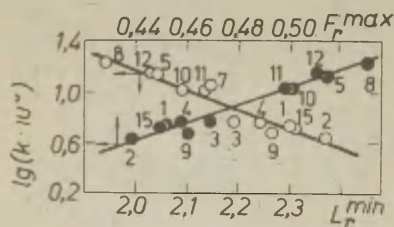


Рис. 1

Зависимость скорости превращения ПАУ в атмосфере кислорода от индекса свободной валентности и энергии локализации. Нумерация точек по табл. I.

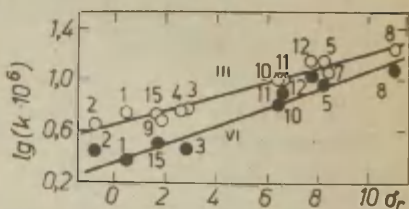


Рис. 2

Зависимость скорости деградации ПАУ от величин σ_r - констант Стрейтвизера. Нумерация точек по табл. I и прямых по табл. 3.

Найденные корреляционные уравнения приведены в табл.3 (см. также рис. I и 2). Первая их группа (уравнения I-III) характеризует закономерности в процессе инициированного разложения в кислороде, а вторая (IV-VI) относится к фотодеградации ПАУ в атмосфере аргона. Из приведенного следует, в

Таблица 3

Корреляционные уравнения для реакционной способности различных ПАУ (соединения
I-I2, I5) в процессе фотодегградации и для расчета новых констант

№	Число точек	Корреляционное уравнение	r	s
I	II	$lgk_1 = -8,40 \pm 0,19 + (6,90 \pm 0,39)F_r^{max}$	0,986	0,038
II	I2	$lgk_1 = -1,71 \pm 0,31 - (1,56 \pm 0,14)L_r^{min}$	0,962	0,061
III	I2	$lgk_1 = -5,40 \pm 0,04 + (0,058 \pm 0,006) \sigma_r$	0,950	0,074
IV	I2	$lgk_2 = -9,18 \pm 0,66 + (8,15 \pm 1,38)F_r^{max}$	0,881	0,138
V	9	$lgk_2 = -1,23 \pm 0,70 - (1,87 \pm 0,32)L_r^{min}$	0,877	0,128
VI	I2	$lgk_2 = -5,68 \pm 0,08 + (0,07 \pm 0,01) \sigma_r$	0,879	0,139
VII	II	$\sigma_r = -52,3 \pm 3,3 + (117,8 \pm 6,8)F_r^{max}$	0,985	0,843
VIII	9	$\sigma_r = 59,9 \pm 3,4 - (25,5 \pm 1,5)L_r^{min}$	0,975	0,792
IX	I2	$L_r^{min} = 4,31 \pm 0,09 - (4,46 \pm 0,19)F_r^{max}$	0,991	0,023
X	8	$lgk_1 = 13,8 \pm 1,8 - (4,18 \pm 0,55)K$	0,953	0,105

первую очередь, что реакционная способность ПАУ определяется как величиной свободной валентности наиболее активного атома углерода, так и энергией локализации его связей. Относительная реакционная способность соединений линейно снижается по мере увеличения энергии локализации и уменьшения индекса свободной валентности. Наилучшая корреляция данных достигается со значениями индексов свободной валентности r_{max} (см. табл.3).

Следует отметить, что данные для деградации в аргоне бензантраценов, незамещенных в мезо-положениях, (соединения 5,6,10,11,12,20) удалось включить в корреляции только после введения статистического фактора, равного двум. Замещение водорода метильным радикалом в мезо-положении снимает необходимость внесения такой поправки (соединения 18,19). Такое явление пока остается без объяснения. Ясно лишь то, что введенная поправка не имеет прямого физического смысла статистического фактора, так как введение последнего может быть оправдано равной реакционной способностью несимметрических мезо-положений только в случае соединений 5,12 и 20. В это же время данные для реакции в кислороде коррелируются без введения поправки даже в случае соединений 5,12 и 20, что является не менее неожиданным.

Для всех изученных соединений, в том числе и бензантраценов при внесении упомянутой поправки, константы скорости обеих реакционных серий хорошо сопоставимы между собой (коэффициент корреляции $r = 0,978$, см. рис. 3).

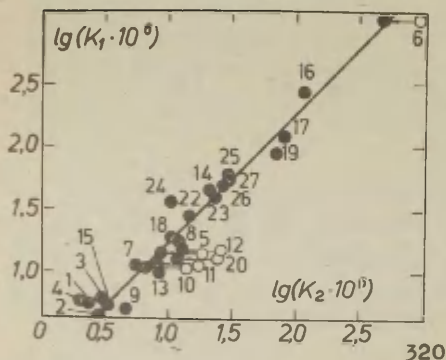


Рис. 3

Сопоставление констант скоростей разложения ПАУ в атмосфере кислорода (k_1) и аргона (k_2). Нумерация точек по табл. I. Стрелками указано смещение точек для бензантраценов при введении статистического фактора.

В случае большинства изученных соединений процесс деградации в атмосфере аргона протекает медленнее чем при насыщении раствора кислородом. Чувствительность же к изменению структуры исходного соединения, повидимому, выше в первом случае, хотя, строго говоря, соответствующие константы чувствительности статистически не различимы вследствие большого разброса данных из эксперимента в аргоне. Последнее обстоятельство вызвано, вероятно, присутствием следов кислорода в реакционной смеси. Таким образом можно предположить участие кислорода в стадии, лимитирующей скорость фотодеградации ПАУ. С другой стороны, известно⁴, что значения q' для электрофильных реакций ПАУ колеблются в пределах 0,3–0,6. Судя по низкой чувствительности в данном случае ($q' = 0,06$) можно выдвинуть предположение о радикальном механизме процесса. Однако, несмотря на правдоподобность последнего, весьма низкое значение константы q' может быть связано также с тем, что в данных условиях общая скорость процесса только частично определяется стадией, где участвуют ПАУ.

В заключение остановимся еще на возможных взаимосвязях реакционной способности ПАУ с их физиологической активностью. Представляет интерес попытка Франке¹⁶ связать влияние ПАУ на метаболическое превращение бензпирена и диметилбенз-антрацена с некоторыми расчетными или экспериментальными величинами. Часть проведенных им корреляций не позволяет сделать, из-за недостатка экспериментальных данных, однозначных выводов, однако более определенно показано, что активность ПАУ связана с их растворимостью в воде, молекулярной рефракцией и некоторыми МО-индексами, как например, с индексами К-области по Польману¹⁷. Последние предложены применять в качестве меры канцерогенной активности ПАУ¹⁷.

Оказывается, что константы скорости фотоиницированного разложения ПАУ удовлетворительно коррелируются с величинами К-индексов Польмана (ур. X в табл.3), причем канцерогенность ПАУ тем больше чем выше его реакционная способность.

Л и т е р а т у р а .

1. E.L.Maackor, A.Hofstra, J.H.van der Waals, Trans. Faraday Soc., 54, 66 (1958).
2. G.Dallinga, A.A.V.Stuart et al., Z.Electrochem., 61, 1019 (1957).
3. M.J.S.Dewar et al., J.Chem.Soc., 1956, 164, 342, 1441, 3570, 3572, 3576, 3581.
4. Э.Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, "Мир", М., 1965.
5. S.F.Mason, J.Chem.Soc., 1959, 1233.
6. P.H.Burkitt, C.A.Coulson, H.C.Longuet-Higgins, Trans. Faraday Soc., 47, 553 (1951).
7. M.Szwarc et al., J.Am.Chem.Soc., 77, 1949, 4225, 4468, 5493 (1955), 78, 5557, 5696 (1956), 79, 3339, 5621, 6343 (1957), 81, 4138, 5004 (1959).
8. C.A.Coulson, J.Chem.Soc., 1955, 1435.
9. Р.Заградник, Я.Коутецкий, Сб. Корреляц. уравн. в орг. химии, т. I, Тарту, 1962, стр.89.
10. N.P.Buu-Hoi, S.S.Sung, Naturwissenschaften, 57, 135 (1970).
11. S.S.Epstein, N.P.Buu-Hoi, D.P.Hien, Cancer Res., 31, 1087 (1971).
12. Л.Паальме, М.Губергриц, Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 16, 32 (1967).
13. М.В.Базилевский, Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул, "Химия", М., 1969.
14. К.Хигаси, Х.Баба, А.Рембаум, Квантовая органическая химия, "Мир", М., 1967.
15. T.A.Moore, W.W.Mantulik, P.S.Song, Photochem.Photobiol., 18, 185 (1973).
16. R.Pranke, Chem.Biol.Interactions, 6, 1 (1973).
17. Б.Польман, Электронная биохимия, "Наука", М., 1966.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОНОАКЦЕПТОРНОЙ СПОСОБНОСТИ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ
БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Д.А. Кереселидзе, С.В. Богатков, Е.М. Черкасова

Московский институт тонкой химической технологии им.

М.В. Ломоносова

и Институт фармакохимии им. И.Г. Кутателадзе АН Грузинской
ССР

Поступило 3 июля 1974 г.

Методом ИК-спектроскопии определены константы ассоциации K_{aoc} серии сложных эфиров C_6H_5COOR с фенолом. Показано, что ϵ , K_{acc} , а также $\Delta\nu_{OH}$ хорошо коррелируются с Σ^* для R , и, следовательно, являются удовлетворительной мерой протонноакцепторной способности сложных эфиров. Напротив, интенсивность полосы гидроксильной группы, включенной в водородную связь, A , и энергетические ассоциации ΔH_{acc} в этой серии остаются почти постоянными.

В ходе наших исследований влияния заместителей в спиртовой части сложных эфиров на их свойства^{1,2} представляло интерес изучить зависимость протонноакцепторной способности эфиров C_6H_5COOR от структуры R . Одним из наиболее распространенных и удобных методов изучения этой способности является изучение с помощью ИК-спектроскопии характеристик водородной связи, образуемой этими веществами с каким-либо стандартным донором. В последнее время этот метод использовался для характеристики многих веществ³⁻⁵, однако сложные эфиры изучены в этом отношении весьма отрывочно. Настоящая работа посвящена измерению ИК-спектральных характеристик водородной связи фенола с эфирами C_6H_5COOR /I-X/.

Экспериментальная часть

Синтез и свойства эфиров C_6H_5COOR /I-X/ приведены в табл. I, чистоту их контролировали с помощью ГЖХ /хроматограф ЛХМ-7А, с катарометром; колонка $1m \times 6mm$ с 7% ПЭГ/целите, скорость He 80-100 мл/мин, температура 170-190°; содержание примесей не превышало 0,4%.

Фенол промывали циклогексаном и хранили в капельнице. Спектры смесей фенола с эфирами /I-X/ снимали на спектрофотометре UR-20 с призмой из LiF , в кюветах толщиной 0,04-0,1 см, в четыреххлористом углероде. Спектральная ширина щели в исследуемой области спектра /3100-3800 cm^{-1} / составляла 4 cm^{-1} , скорость записи спектра 25 $cm^{-1}/мин$. Примеры спектров приведены на Рис. I.

Для вычисления констант ассоциации измеряли площадь полосы свободного гидроксила в тройных смесях CCl_4 -фенол /0,04 - 0,13 М/- сложный эфир /0,1 - 0,3 М/ по методу Буржана-Рамзая⁶. Концентрацию неассоциированных молекул x вычисляли по формуле /1/:

$$x = \frac{1,55 \cdot D \cdot \Delta \nu_{1/2}}{\epsilon \cdot A_{OH}^0} \quad /1/$$

где A_{OH}^0 - интенсивность OH -полосы в спектре свободного фенола / $1,1 \cdot 10^4$ л.моль $^{-1} \cdot cm^{-2}$ /, D - пиковая интенсивность полосы несвязанного гидроксила, $\Delta \nu_{1/2}$ - ее полуширина, ϵ - толщина слоя в см. $K_{асс}$ вычисляли по формуле /2/:

$$K_{асс} = \frac{C_{PhOH}^0 - x}{x \cdot C_{эф}^0 - C_{PhOH}^0 + x} \quad /2/$$

В табл. I приведены $K_{асс}$, усредненные из 3-5 измерений, со своими средними ошибками.

При измерении интегральных интенсивностей полос водородно-связанного гидроксила концентрация сложных эфиров составляла 3 М, концентрацию фенола варьировали от 0,004 до 0,02 М. Со стороны низких частот полоса несколько искажалась из-за появления в области 3400 cm^{-1} первого обертона валентного колебания $C=O$ -группы, в связи с чем мы измеряли площадь половины полосы со стороны высоких частот

методом численного интегрирования и полученное значение удваивали. Величины A_{BC} получали при разных значениях C_{PhOH} и ℓ и экстраполировали к $C \cdot \ell = 0$ [§]/. Точность полученных значений $A \sim 10\%$. Величину $\Delta H_{\text{асс}}$ вычисляли по уравнению /З/, предложенному Иогансеном ³. Точность значений $\Delta H_{\text{асс}} \sim 0,5 \text{ ккал/моль}$.

$$-\Delta H_{\text{асс}} = 2,9 \left[A_{\text{BC}}^{1/2} - A_{\text{OH}}^0 /^{1/2} \right] \quad /З/$$

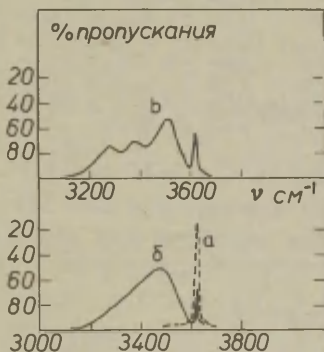


Рис.1.

ИК-спектры в CCl_4 : а/свободный фенол, б/ фенол + метилбензоат /IV/, в/ фенол + дианметилбензоат /X/.

[§]/ Интересно отметить, что наклон зависимости $A_{\text{BC}} - C \cdot \ell$ для эфиров с электронодонорными заместителями /II-IV/ имеет положительный знак, для эфиров с электроноакцепторными заместителями /VI-IX/ - отрицательный, а для эфира /V/ близок к 0.

Таблица I.

Характеристики водородной связи фенола со сложными эфирами
 C_6H_5COOR /в CCl_4 , 25° /

№ сое- дине- ния	R	$\nu_{OH}^{вс}$ $см^{-1}$	$\Delta\nu_{OH}^{вс}$ $см^{-1}$	$K_{асс}$ л/моль	$\Delta\nu_{1/2}$ $см^{-1}$	$A_{вс} \cdot 10^{-4}$ л·см ⁻² · моль ⁻¹	$-\Delta H$ ккал моль
I	цикло- C_6H_{11}	3441	170	$7,2 \pm 0,4$	195	II	-
II	C_2H_7	3440	171	$7,1 \pm 0,4$	119	7,50	4,9
III	C_2H_5	3445	166	$7,6 \pm 0,6$	132	7,79	5,1
IV	CH_3	3450	161	$6,0 \pm 0,7$	140	8,30	5,3
V	$CH_2CH_2C_6H_5$	3465	146	-	130	9,0	5,5
VI	$CH_2C_6H_5$	3451	160	$5,3 \pm 0,7$	136	9,43	5,9
VII	CH_2CH_2Cl	3465	146	$3,7 \pm 0,4$	147	10,4	6,3
VIII	$CH_2C \equiv CH$	3480 7	131	$9,6 \pm 1,2$	-	-	-
IX	CH_2Cl	3505	106	$1,9 \pm 0,3$	123	7,7	5,0
X	$CH_2C \equiv N$	3495 5	116	$6,4 \pm 0,2$	-	-	-

~~I~~/ Для свободного фенола $\nu_{OH}^0 = 3611 \text{ см}^{-1}$.

~~II~~/ Наблюдается также максимум при 3310 см^{-1} .

~~III~~/ Наблюдаются также максимумы при 3375 и 3270 см^{-1} .

Обсуждение результатов

Из результатов, приведенных в табл. I, видно, что все полученные характеристики можно разделить на две группы. К первой группе относятся константа ассоциации $K_{асс}$ и сдвиг частоты поглощения OH-группы $\Delta\nu_{OH}$. С ростом электроакцепторных свойств R $K_{асс}$ для системы $C_6H_5OH-C_6H_5COOR$ закономерно уменьшаются, при этом, как видно из рис. 2, соблюдается хорошая корреляция между $\epsilon_2 K_{асс}$ и σ^* -константами Тафта для R /параметры корреляции приведены в табл. 2/. Из этого следует, что определяющей в ассоциации эфиров с фенолом является электронная плотность на сложноэфирной группе, выступающей в качестве протооакцепторного центра. Эта плотность меняется под воздействием индукционного эффекта R; стерическое влияние R в данной серии оказывается несущест-

венным. Отклоняются от этой корреляции в сторону больших $K_{\text{асс}}$ пропаргил- и цинметилбензоат /VIII, X/. По-видимому, это связано с наличием в их молекулах наряду со сложнэфирной группой дополнительных протонакцепторных центров - тройных связей $\text{C}\equiv\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{N}$, а также атома азота $\text{C}\equiv\text{N}$ -группы. Это приводит к многообразию возможных ассоциатов, что подтверждается сложным характером спектра /Рис.1в/ и, соответственно, к увеличению суммарной $K_{\text{асс}}$.

Из рис.2 видно также, что величина $\Delta V_{\text{он}}$ тоже хорошо коррелируется с δ' , и, следовательно, является удовлетворительной мерой "силы" водородной связи, если под этим термином понимать свободную энергию ассоциации $\Delta F_{\text{асс}}$ /и $K_{\text{асс}}/$. Несколько отклоняется от этой корреляции точка для эфира /IУ//R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ /, но, как показано в табл.2, это не меняет существенно параметры корреляции.

Ко второй группе характеристик относится интенсивность ОН-полосы А и связанная с ней по уравнению /З/ энтальпия водородной связи $\Delta H_{\text{асс}}$, которые меняются в исследованном ряду мало и довольно нерегулярно. Как видно из рис.3 и табл. 2, для эфиров II-VII $-\Delta H_{\text{асс}}$ слабо растет с ростом R. Однако, изменение $\Delta H_{\text{асс}}$ во всем ряду $< 1,5$ ккал/моль, в то время как точность определения $\sim 0,5$ ккал/моль. Поэтому, принимая также во внимание величину $\Delta H_{\text{асс}}$ для хлорметилбензоата /IX/, мы считаем более обоснованным полагать, что во всем исследованном ряду $-\Delta H_{\text{асс}} = \text{const} = 5,5 \pm 0,4$ ккал/моль, что близко к величине 4,7 ккал/моль, приведенной в ³ для системы фенол-этилацетат. Таким образом, оказывается, что равновесие образования водородной связи фенола со сложными эфирами является серией, близкой к изоэнтальпийной, и изменение $K_{\text{асс}}$ определяется главным образом изменением энтропии ассоциации. Существенное изменение $\Delta S_{\text{асс}}$ при варьировании акцептора протона показано также недавно в ⁷.

Полученные нами данные, следовательно, подтверждают, что между $\Delta V_{\text{он}}$ и $\Delta H_{\text{асс}}$ нет прямой взаимосвязи даже для соединений близкой структуры ^{3,8,9}. С другой стороны, они показывают, что энтальпия водородной связи не всегда характеризует протонакцепторную способность соединений ⁹, более

общей мерой которой, повидимому, является величина $\Delta F_{\text{асс}}$ и, соответственно, $K_{\text{асс}}$.

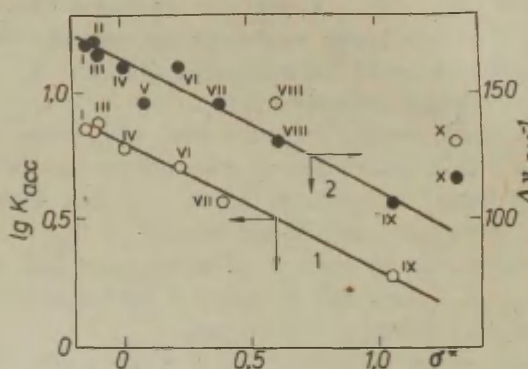


Рис.2.

Зависимость характеристик водородной связи фенола со сложными эфирами $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOR}$ от σ^* -констант для R, 1 - $\lg K_{\text{асс}}$, 2 - $\Delta\nu_{\text{ОН}^*}$.

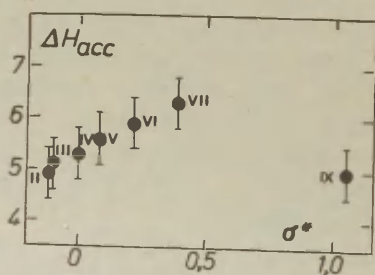


Рис.3.

Зависимость $\Delta H_{\text{асс}}$, вычисленной по уравнению /3/, от σ^* .

Таблица 2.

Корреляция параметров водородной связи фенола со сложными эфирами C_6H_5COOR /по уравнению $y = y_0 + \rho^* \cdot \delta^* /$

Параметр у	Соединения, включенные в корреляцию	ρ^*	z	s	y_0
$\epsilon_{K_{асс}}$	I-IV, VI, VII, IX	$-0,50 \pm 0,03$	0,993	0,027	$0,80 \pm 0,01$
$\Delta \nu_{он}$	I-IV, VI, VII, IX	-53 ± 4	0,985	4,4	164 ± 2
$\Delta \nu_{он}$	I - IX	-52 ± 6	0,955	6,9	162 ± 3
$-\Delta H_{асс}$	II - VII	$2,65 \pm 0,17$	0,991	0,075	$5,3 \pm 0,1$
$-\Delta H_{асс}$	II-VII, IX	$0,06 \pm 0,56$	-	-	$5,5 \pm 0,4^{\#}/$

$\#$ / Ошибка средняя; во всех остальных случаях указаны средние квадратичные ошибки.

Литература

1. С.В.Богатков, Л.А.Кундряшкова, Л.В.Пономаренко, Е.М.Черкасова, Этот сборник, 8, 1005 /1971/.
2. Д.А.Кереселидзе, С.В.Богатков, Е.М.Черкасова, Этот сборник, 9, 513 /1972/.
3. А.В.Иогансен, Теор.эксперим.химия, 7, 302 /1971/.
4. В.А.Терентьев, ЖФХ, 46, 2457 /1972/; В.А.Терентьев, Термодинамика водородной связи, изд-во Саратовского ун-та, 1973.
5. E.S.Drago, G.C.Vogel, T.E.Needham, J.Am.Chem.Soc., 93, 6014 /1971/; R.W.Taft, D.Gurka, L.Joris, P.R. Schleyer, J.W.Bakshye, J.Am.Chem.Soc., 91, 4801 /1969/.
6. D.A.Ramsey, J.Am.Chem.Soc., 74, 72 /1952/.
7. Г.Л.Битман, Канд.диссертация, М., 1973.
8. А.Е.Луцкий, А.А.Ахтырская, В.Н.Конельская, ЖОХ, 42, 1827 /1972/.
9. А.Е.Луцкий, Журн.структ.химии, 13, 534 /1972/.

ИЗУЧЕНИЕ ПРИ ПОМОЩИ ТРИФЕНИЛВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ КИНЕТИКИ ИОНИЗАЦИИ ТРЕТ.БУТИЛГАЛОГЕНИДОВ В АЦЕТО- НИТРИЛЕ

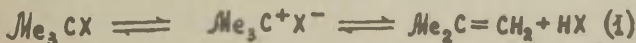
Э.А.Пономарева, Н.И.Кулик, Г.Ф.Дворко

Киевский политехнический институт
Киев-56, Брест-Литовский проспект, 39

Поступило 8 июля 1974 г.

Предложен спектроскопический метод исследования кинетики ионизации трет.бутилгалогенидов в апротонных органических растворителях – реакцию ведут в присутствии трифенилвердазильных радикалов ($\lambda_{\text{макс.}}$ 720 нм), которые быстро и количественно реагируют с отщепляющимся галогеноводородом. Изучена кинетика ионизации Me_3CX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в ацетонитриле, $v = k(\text{Me}_3\text{CX})$. Величины k для Me_3CCl , Me_3CBr и Me_3CI при 25° относятся как 1:545:23013. Повышение скорости реакции обусловлено снижением энергии активации.

Реакции сольволиза трет.бутилгалогенидов и элиминирования изобутилена, скорость которых определяется стадией ионизации алкилгалогенида¹, имеют важное теоретическое значение и являются предметом постоянных исследований².

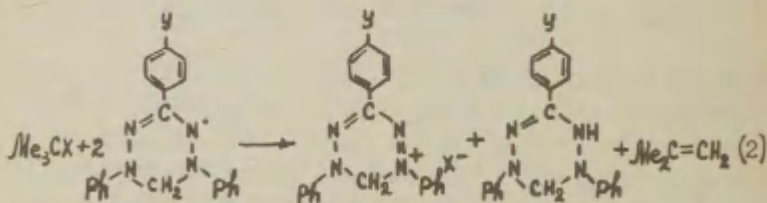


Данные о влиянии среды на скорость этих реакций используют для количественного учета эффекта растворителя³. Наиболее подробно изучено влияние растворителя на скорость ионизации Me_3CCl ^{4,5}. Выделяющийся при разложении Me_3CCl хлористый водород достаточно устойчив и легко анализируется, однако обратимость этой реакции и каталитический эффект

HCl могут быть причиной значительных ошибок при определении констант ионизации ⁶. Кроме того, скорость этой реакции в неполярных растворителях очень низка ⁴, что затрудняет ее измерение и ограничивает точность определений. Влияние среды на скорость ионизации Me_3C_7 ⁵ и особенно Me_3C_7 ⁷ изучено мало. Дополнительным источником ошибок в этих случаях может быть окисление галогеноводородов. Анализ литературных данных показывает, что скорость ионизации Me_3C_7 в малополярных растворителях должна быть на 3–4 порядка, а Me_3C_7 – на 5–6 порядков выше, чем для Me_3C_8 , Me_3C_7 и Me_3C_7 могут быть удобными объектами исследования эффектов среды при наличии эффективного метода контроля скорости выделения галогеноводорода.

Исследование ионизации Me_3C_8 в апротонных и малополярных протонных растворителях проводят обычно в присутствии различных количеств третичных аминов; концентрацию выделяющейся кислоты определяют титрометрически, а константы скорости находят экстраполяцией на нулевую концентрацию основания ^{6,8}.

Мы нашли, что скорость выделения кислоты из Me_3C_8 в органических растворителях легко контролировать спектрометрически, если реакцию вести в присутствии небольших количеств ($\sim 10^{-4}$ моль/л) трифенилвердазильных радикалов, которые быстро и практически количественно реагируют с галогеноводородом ⁹. В апротонном растворителе весь процесс может быть представлен схемой (2)

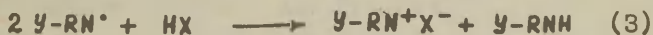


где $\text{Y} = \text{H}, \text{NO}_2, \text{CH}_3\text{O}, \text{Cl}$.

Скорость реакции можно измерять как по радикалу $Y-RN^{\bullet}$ (в CH_3CN для $H-RN^{\bullet}$ $\lambda_{\text{макс.}} = 720 \text{ нм}$, $\lg \epsilon = 3,61$), так и по катиону соли $Y-RN^+X^-$ (в CH_3CN для $H-RN^+$ $\lambda_{\text{макс.}} = 550 \text{ нм}$, $\lg \epsilon = 4,06$). Лейко-основание вердазила $Y-RNH$ в видимой области не поглощает (в бензоле для $H-RNH$ $\lambda_{\text{макс.}} = 300 \text{ нм}$, $\lg \epsilon = 4,41$ ¹⁰).

В настоящем сообщении мы приводим данные по скорости отщепления галогеноводородов от Me_3CJ , Me_3CBz и Me_3CCl в ацетонитриле. Алкилгалогениды очищали перегонкой в токе азота. Реакцию проводили в термостатируемой кювете спектрофотометра СФ-4. Образование $Y-RNH$ доказано спектроскопически, а изобутилена — методом ГХ.

На рисунках 1 и 2 приведены характерные кинетические кривые для реакции Me_3CBz с $Cl-RN^{\bullet}$ и Me_3CJ с $H-RN^{\bullet}$. Нисходящие кривые иллюстрируют изменение концентрации радикала в опыте, а восходящие — изменение концентрации соли. Резкий скачок на начальном участке кинетической кривой обусловлен быстрой реакцией $Y-RN^{\bullet}$ с галогеноводородной кислотой (3) и (или) галогеном (4) ¹⁰, которые образуются при разложении Me_3CX до начала измерений.



В случае Me_3CBz величина скачка по $Y-RN^{\bullet}$ обычно в два раза больше, чем по $Y-RN^+$ (рис.1, оп.2 и 3), что соответствует стехиометрии реакции (3). В отдельных опытах эти величины отличаются меньше, чем в два раза (рис.1, оп.1). Это указывает на частичное окисление HBr до Br_2 . Для Me_3CJ концентрация $Y-RN^{\bullet}$ изменяется в начальный период несколько больше или так же, как и концентрация $Y-RN^+$ (рис.2), что говорит о значительном или полном окислении HJ до J_2 . Начальные изменения концентрации

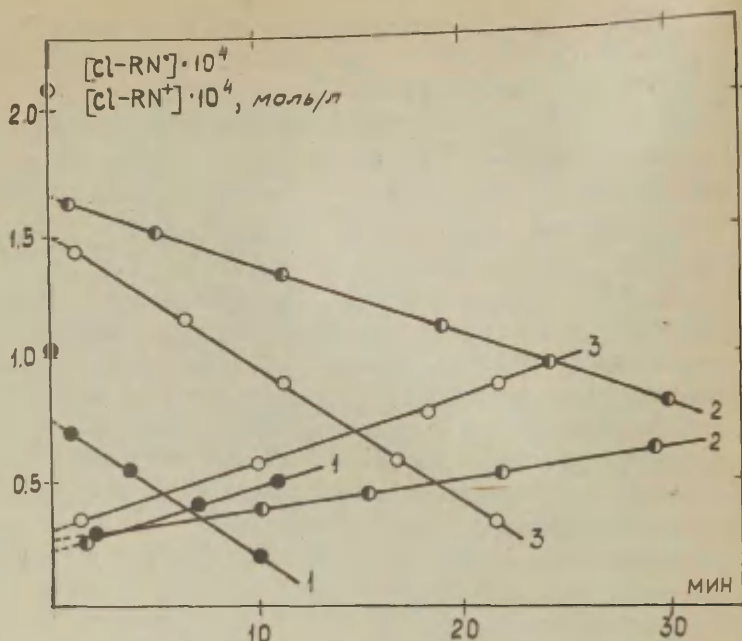


Рис. 1. Кинетика отщепления HBr от Me_3CBr в присутствии $Cl-RN^+$, $25,7^\circ C$.
Концентрации $Cl-RN^+$ и Me_3CBr равны соответственно
1. $1,03 \cdot 10^{-4}$, $0,0352$
2. $2,06 \cdot 10^{-4}$, $0,0176$
3. $2,06 \cdot 10^{-4}$, $0,0352$, моль/л.

$Y-RN^+$ и $Y-RN^+$ за счет разложения Me_3CCl невелики и их величины относятся как 2:1. В ходе кинетического опыта изменение концентраций $Y-RN^+$ и $Y-RN^+$ во всех случаях происходит в соответствии с уравнением (3). Следовательно, образующийся при разложении Me_3CX галогеноводород в присутствии $Y-RN^+$ не окисляется. В ходе опыта не происходит также и окисление $Y-RN^+$.

Во всех изученных случаях скорость разложения алкил -

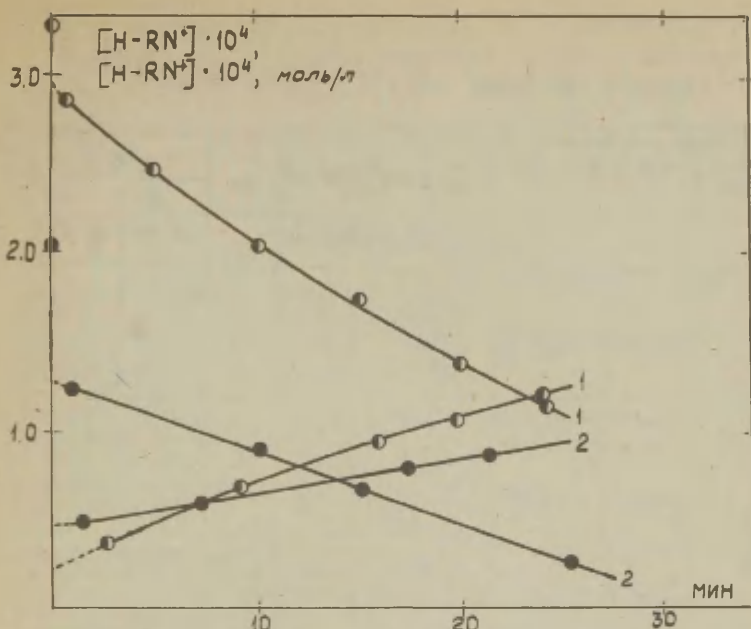


Рис.2. Кинетика отщепления HJ от Me_3CJ в присутствии $\text{H-RN}^{\cdot+}$.

Концентрации $\text{H-RN}^{\cdot+}$ и Me_3CJ равны соответственно

1. $3,27 \cdot 10^{-4}$, $3,20 \cdot 10^{-4}$ (42°C)

2. $2,05 \cdot 10^{-4}$, $6,30 \cdot 10^{-4}$ моль/л (25°C).

галогенида описывается уравнением $v = k (\text{Me}_3\text{CX})$ и не зависит от концентрации и природы трифенилвердазила (табл. I, опыты 1-5). Значения k , вычисленные по изменению концентрации $\text{Y-RN}^{\cdot+}$ и Y-RN^+ , удовлетворительно совпадают (табл. I), скорость реакции в присутствии кислорода воздуха и в атмосфере N_2 одна и та же (оп. 6 и 7). Добавки N -бутилхинолинийодида (QJ) не влияют на скорость ионизации Me_3CJ (контроль по радикалу, оп. 10 и 11). Вычисление значений k по изменению концентрации Y-RN^+ в присутствии QJ приводит к заниженным

Таблица I

Кинетика ионизации Me_3CX в ацетонитриле

№ опыта	Реакция	$(\text{Me}_3\text{CX}) \cdot 10^4$ моль/л	$(\text{Y-RN}^+) \cdot 10^4$ моль/л	$^{\circ}\text{C}$	$10^7 k_{\text{с}} - I$	
					по Y-RN^+	по Y-RN^+
I	$\text{Me}_3\text{CBz} + \text{CH}_3\text{O-RN}^+$	4,50	2,70	25	11,7	11,5
2		3,30	2,90	25	12,0	11,0
3		4,40	1,93	25	11,8	11,3
4	$\text{Me}_3\text{CBz} + \text{NO}_2\text{-RN}^+$	3,10	3,20	25	12,0	12,5
5	$\text{Me}_3\text{CBz} + \text{H-RN}^+$	6,05	3,60	25	12,5	12,5
6		0,320	4,70	13,5	4,31	4,30
7х/		0,320	4,70	13,5	4,37	4,53
8	$\text{Me}_3\text{CCl} + \text{Cl-RN}^+$	155,5	1,95	44,9	0,275	0,273
9		155,5	1,95	44,9	0,273	0,283
10	$\text{Me}_3\text{CJ} + \text{H-RN}^+$	0,0442	3,54	40	2280	2300
11 хх/		0,0442	3,50	40	2250	-

х/ В атмосфере N_2 .хх/ В присутствии $3,07 \cdot 10^{-3}$ моль/л N -бутилхинолиний-иодида.

величинам, что обусловлено подавлением диссоциации три-фенилвердазильной соли в присутствии одноименного иона. Действительно, мы нашли, что интенсивность поглощения раствора $\text{H-RN}^+ \text{J}^-$ в ацетонитриле при 540 нм ($\lambda_{\text{макс}} \text{H-RN}^+$) снижается с увеличением концентрации QJ .

Степень превращения Me_3CJ в наших опытах составляла ~50%, Me_3CBz ~1%, а Me_3CCl ~0,01%. Ошибки в определении констант ионизации Me_3CCl меньше 1%, для Me_3CBz они составляют 1-2%, а для Me_3CJ ~3-4% (табл. 2). При

Таблица 2

Кинетические параметры ионизации Me_3CX в ацетонитриле $\chi/$

Р е а к ц и я	ос	$k \cdot 10^7, \text{с}^{-1}$	$E, \text{ккал/моль}$	$-\Delta S^\ddagger, \text{э.е.}$
$\text{Me}_3\text{CCl} + \text{Cl}-\text{RN}^\bullet$	25,1	$0,0231 \pm 0,0002$	$24,5 \pm 0,4$ $z = 0,999$	18 ± 1
	34,7	$0,0800 \pm 0,0006$		
	42,8	$0,2080 \pm 0,0006$		
	44,9	$0,2780 \pm 0,0005$		
$\text{Me}_3\text{CBz} + \text{H}-\text{RN}^\bullet$	13,5	$4,37 \pm 0,06$	$20,1 \pm 0,5$ $z = 0,996$	15 ± 2
	25,0	$12,5 \pm 0,2$		
$\text{Me}_3\text{CBz} + \text{NO}_2-\text{RN}^\bullet$	25,0	$12,6 \pm 0,2$		
$\text{Me}_3\text{CBz} + \text{CH}_3\text{O}-\text{RN}^\bullet$	25,0	$12,3 \pm 0,2$		
$\text{Me}_3\text{CBz} + \text{Cl}-\text{RN}^\bullet$	25,8	$13,5 \pm 0,2$	$z = 0,996$	
	27,0	$16,0 \pm 0,3$		
	29,0	$24,1 \pm 0,3$		
	38,8	$50,1 \pm 0,2$		
$\text{Me}_3\text{CJ} + \text{Cl}-\text{RN}^\bullet$	21,0	350 ± 20	$17,7 \pm 0,7$ $z = 0,991$	21 ± 2
	37,7	2060 ± 60		
	43,0	2660 ± 80		
$\text{Me}_3\text{CJ} + \text{H}-\text{RN}^\bullet$	25,0	527 ± 20	$z = 0,991$	
	31,7	1080 ± 100		
	40,0	2280 ± 30		

$\chi/$ Значения E и ΔS^\ddagger рассчитаны методом наименьших квадратов.

концентрациях Me_3CJ , близких к концентрации Y-RN^+ , ошибки в отдельных опытах достигают 10%.

Величины констант ионизации при 25° Me_3CCl (при 25° $k = 2,29 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$), Me_3CBz и Me_3CJ относятся как 1:545:23013. В воде это отношение составляет 1:26:53, а в метаноле 1:40:143⁷. Повышение скорости реакции в CH_3CN при переходе от Me_3CCl к Me_3CJ связано с уменьшением энергии активации (табл.2).

Скорость ионизации Me_3CBz в CH_3CN определяли раньше в присутствии трибутиламина II (при $24,5^\circ$ $k = 12 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$, $E = 23 \text{ ккал/моль}$, $\Delta S^\ddagger = -10 \text{ э.е.}$). Величина константы скорости при $24,5^\circ$ удовлетворительно совпадает с нашими данными, значение энергии активации у нас на 3 ккал/моль ниже. Следует отметить, что в работе II не учитывалось влияние концентрации основания на скорость реакции. Между тем, при изучении ионизации Me_3CBz в нитрометане в присутствии пиридина было показано, что скорость реакции зависит от концентрации основания¹². Энергия активации ионизации Me_3CBz в нитрометане, найденная из значений констант, полученных экстраполяцией на нулевую концентрацию основания, составляет 20,6 ккал/моль, что близко к значению, полученному нами в ацетонитриле. Значение константы ионизации Me_3CCl в CH_3CN при 45° $[(2,57 \pm 0,1) \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}]$ дано в¹³, а при 120° $[(6,96 \pm 0,42) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}]$ — в¹⁴. В обоих случаях было показано, что концентрация пиридина не влияет на скорость реакции. Значение при 45° хорошо совпадает с нашими результатами. Расчет по нашим данным величины k для 120° также приводит к удовлетворительному совпадению $[k^{120} = (4,6 \pm 1,9) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}]$. Данные по ионизации Me_3CJ в CH_3CN в литературе отсутствуют.

Применение трифенилвердазильных радикалов значительно расширяет возможности изучения кинетики ионизации трет. алкилгалогенидов и позволяет избежать ошибок, обусловленных действием выделяющейся галогеноводородной кислоты. Метод прост и удобен в исполнении и может быть использован для

кинетического исследования других реакций, идущих с выделением галогеноводородной или другой сильной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.Гаммет, Основы физической органической химии, Мир, М., 1972, стр.205.
2. К.Ингольд, Теоретические основы органической химии, Мир, М., 1973, стр.352.
3. В.А.Палм, Основы количественной теории органических реакций. Химия, Ленинград, 1967, стр.280.
4. И.А.Коппель, В.А.Палм, этот журнал, 4, 862 /1967/.
5. М.Н.Абрахам, J.Chem.Soc.Perkin Trans.11, 1343(1972).
6. Е.С.Рудаков, Г.П.Валуева, В.П.Третьяков, этот журнал, 4, 150 /1967/.
7. J.Bierdi, Moelwyn-Hughes, J.Chem.Soc., 4291, 4301(1962).
8. Y.Pocker, R.F.Buchholz, J.Am.Chem.Soc., 92, 4033(1970).
9. F.A.Neugebauer, Angew.Chem., 85, 485(1973).
10. R.Kuhn, H.Trishmann, Monatsch., 95, 457(1964).
11. H.M.R.Hoffman, J.Chem.Soc., 6753(1965).
12. P.B.D.Mare, E.D.Hughes, C.K.Ingold, Y.Роскис, J.Chem.Soc., 2930(1954).
13. D.N.Kevill, E.Doraey, Chem.and Ind., 2117(1967).
14. И.А. Коппель, этот журнал, 2, 148 (1965).

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ НА ГИДРОЛИЗ НЕКОТОРЫХ БЕНЗОАТОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ЗАРЯЖЕННЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ

С.В.Богатков, И.В.Купленская, К.И.Романова

Московский ордена Трудового Красного Знамени институт
тонкой химической технологии им.М.В.Ломоносова

Поступило 8 июля 1974 г.

Изучен щелочной гидролиз нескольких эфиров бензойной кислоты в воде. Показано, что для незаряженных эфиров скорость гидролиза не зависит от концентрации $KSCl$ в растворе, в то время как для эфиров, содержащих аммониевую группу, эта зависимость носит сложный характер — при малых μ наблюдается линейная зависимость ϵ_{gk} от $\sqrt{\mu}$, затем перегиб, и при больших ϵ_{gk} не зависит от μ . Наклон линейного участка φ и величина $\Delta \epsilon_{gk} = \epsilon_{gk, \mu=0} - \epsilon_{gk, \mu \rightarrow \infty}$ уменьшаются с ростом расстояния между аммониевой и сложноэфирной группами. Полученные результаты объяснены с точки зрения гипотезы об участии ионных пар в процессе. Сделана попытка вычисления констант образования ионных пар.

Влияние ионной среды на щелочной гидролиз сложных эфиров, содержащих заряженную аммониевую группу в спиртовой части, изучается довольно давно,¹ тем не менее к настоящему времени получены данные, касающиеся лишь небольшого числа веществ. В появившихся недавно работах^{2,3} было показано, что влияние ионной силы на константу скорости гидролиза эфиров $C_6H_5COO-Z-N/CH_3/3^+X^-$ не согласуется с представлениями теории Дебая-Хюккеля и зависит от расстояния между заряженным заместителем и реакционным центром. Аналогичные результаты были получены при исследовании щелочного гидролиза эфиров фосфоновой кислоты⁴. Представляло интерес

расширить ряд исследованных эфиров карбоновых кислот с целью проверки и развития предположений, высказанных в ²⁻⁴. Данное сообщение касается результатов изучения влияния концентрации соли на щелочной гидролиз заряженных бензоатов $C_6H_5COO/CH_2/3N/CH_3/3^{+}J^{-}/I/$, $C_6H_5COOCH_2C\equiv CH_2N/CH_3/3^{+}J^{-}/II/$ и $C_6H_5COO\langle \bigcirc \rangle N/CH_3/2^{+}J^{-}/III/$, а также нейтральных бензоатов $C_6H_5COOCH_2C\equiv N/IV/$ и $C_6H_5COOC\equiv CH/U/$. Эти соединения можно рассматривать как продолжающие серию, рассмотренную в ^{2,3}. Особый интерес представляли вещества $II/$ и $III/$, поскольку в силу жесткости их скелета для них не возникала проблема определения реакционной конформации, существенная для $I/$, а также для изученного в ² холинбензоата.

Экспериментальная часть[§]

Иодметилаты $I-III/$ получали из соответствующих оснований и иодистого метила, как описано в ^{5,6}, и очищали кристаллизацией из спирта. Цианметилбензоат $IV/$ получали по методике ⁷, пропаргилбензоат $U/$ — по методике ⁶.

Гидролиз проводили в воде при 25° и 50° в термостатированной кювете рН-стата ЛПМ-60М с блоком автотитрования БАТ-12МЗ, при помощи которого поддерживали постоянное значение рН $10,5-II,5$ при 25° и $8-10,3$ при 50°. Ионную силу в диапазоне $0,03-I,0$ создавали KCl , $\mu < 0,03$ определяли как сумму концентраций щелочи и сложного эфира. В случае IV , плохо растворимого в воде, опыты проводили в присутствии 2% метанола.


Контроль за ходом реакции осуществляли рН-статным ⁹ и спектрофотометрическим $\lambda = 261$ и 274 нм/ методами ⁸; спектральные характеристики исследованных эфиров приведены в табл. I, для бензоат-иона $\epsilon_{261} = 672$, $\epsilon_{274} = 490$. Константы скорости, определенные обоими методами, удовлетворительно совпадали между собой, пример приведен в табл. 2. Измерения проводили при нескольких концентрациях эфира и щелочи, полученные результаты /см. табл. 2-6/ свидетельствуют о соблюдении первого порядка по каждому из компонентов. В

[§] При участии студентки Е. Безугловой.

некоторых случаях измерения проводили в 0,05 М боратном буфере с добавлением требуемого количества КСЭ. Концентрации щелочи при этом рассчитывали с помощью экспериментально полученной зависимости $pH_{набл} - \lg C_{ОН}$. Как видно из табл.2, буферного катализа не наблюдается. Константы второго порядка при разной ионной силе приведены в табл.2-6. Экстраполяцию к $\mu = 0$ проводили методом наименьших квадратов диапазоны экстраполяции, наклон зависимости γ , вычисленные значения $k_{\mu=0}$, величины $k_{\mu \rightarrow \infty}$, а также вычисленные по уравнению Аррениуса значения $E_{акт}$ приведены в табл.7.

Таблица I.

Физические и спектральные характеристики эфиров C_6H_5COOR .

№	R	T.пл. в °C /сп./или т.кип. в °C/мм	λ_{max} нм	ϵ 274	ϵ 261
I	$/CH_2/3 N/CH_3/3^+$	194	274	1020	787
II	$CH_2C \equiv CCH_2 N/CH_3/3^+$	155	274	855	646
III	 $N/CH_3/2^+$	162	274	1020	788
IV	$CH_2C \equiv N$	141-4/II	275	1110	802
V	$CH_2C \equiv CH$	115/15	274	905	659

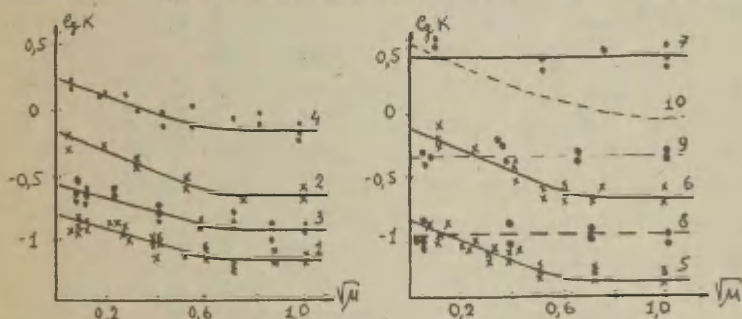


Рис. I.

Зависимость скорости щелочного гидролиза от ионной силы;
I - /I/, 25°, 2 - /I/, 50°, 3 - /II/, 25°, 4 - /II/, 50°, 5 -
/III/, 25°, 6 - /III/, 50°, 7 - /IV/, 50°, 8 - /V/, 25°, 9 -
/V/, 50°, 10 - холинбензоат, 50° /цитируется по 2/.

Таблица 2.

Щелочной гидролиз цианметилбензоата /IV/ в воде при 50°.

$C_{эф}$ $\cdot 10^3, M$	$C_{он}$ $\cdot 10^3, M$	$C_{КСЕ}$ M	$k, л/моль \cdot сек$		
			$pH-ст^*$	$CФ^*$	Среднее
3,94	2,63	—	2,4	3,1	2,75
3,94	0,675	—	2,8	3,3	3,05
3,94	0,631	0,25	2,2	3,1	2,65
0,49	1,29**	0,49**	—	2,9	2,9
3,82	0,30	1,0	2,3	2,9	2,6
3,82	1,59	1,0	3,5	2,7	3,1
0,49	1,29**	0,85**	—	2,3	2,3

* $pH-ст$ — pH -статный метод, $CФ$ — спектрофотометрический** В 0,05 M боратном буфере pH 8,75

Таблица 3.

Щелочной гидролиз пропаргилбензоата /V/ в воде.

25°				50°			
$C_{эф}, M$ $\cdot 10^3$	$C_{он}, M$ $\cdot 10^3$	$C_{КСЕ}$ M	k^* $л/моль \cdot сек$	$C_{эф}, M$ $\cdot 10^3$	$C_{он}, M$ $\cdot 10^3$	$C_{КСЕ}$ M	k^* $л/моль \cdot сек$
0,435	0,692	—	0,104	0,740	1,02	—	0,455
0,512	1,29	—	0,076	0,740	0,69	—	0,450
0,512	2,70	—	0,149	0,740	1,26	—	0,382
0,512	6,02	—	0,162	0,656	0,795	0,16	0,508
0,512	6,85	—	0,127	0,656	0,970	0,16	0,390
0,512	3,98	0,16	0,086	0,656	1,48	0,16	0,537
0,512	5,00	0,16	0,131	0,740	1,77	0,5	0,355
0,740	7,60	0,16	0,096	0,740	1,15	0,5	0,402
0,512	3,98	0,5	0,098	0,656	0,933	1,0	0,410
0,512	9,10	0,5	0,113	0,740	1,74	1,0	0,490
0,512	6,02	1,0	0,119	0,512	1,74	1,0	0,405
0,740	6,02	1,0	0,083	0,740	1,15	1,0	0,422
0,740	9,10	1,0	0,113				

* Константы определены спектрофотометрическим методом.

Таблица 4.

Щелочной гидролиз 3-триметиламмонийпропилбензоата /I/ в воде

$C_{эф}, M$ $\cdot 10^3$	$C_{он}, M$ $\cdot 10^3$	$C_{КХ}$ M	$k^{\frac{1}{2}}$ л/моль. сек	$C_{эф}, M$ $\cdot 10^3$	$C_{он}, M$ $\cdot 10^3$	$C_{КХ}$ M	$k^{\frac{1}{2}}$ л/моль. сек
25°							
6,47	1,48	—	0,140	6,45	1,78	0,25	0,0733
10,0	0,775	—	0,160	10,20	0,890	0,25	0,0855
10,15	3,63	—	0,152	6,00	2,53	0,25	0,082
3,62	5,50	—	0,158	6,25	3,02	0,35	0,097
3,46	3,63	—	0,154	3,75	1,32	0,35	0,0775
10,0	0,740	—	0,160	3,75	5,50	0,35	0,089
3,56	0,980	—	0,153	3,26	2,00	0,35	0,104
6,40	1,38	—	0,142	3,34	1,35	0,35	0,117
8,94	4,46	—	0,160	6,30	2,57	0,5	0,076
6,64	1,48	0,03	0,178	3,83	1,48	0,5	0,080
9,55	3,47	0,03	0,176	4,14	5,89	0,5	0,077
4,24	4,06	0,03	0,175	9,90	1,48	0,5	0,065
3,37	2,00	0,04	0,143	9,94	6,30	0,5	0,0745
3,59	1,48	0,04	0,132	6,15	2,30	0,5	0,0685
3,53	4,67	0,04	0,156	6,00	2,53	0,72	0,062
6,05	1,70	0,09	0,124	10,20	1,26	0,72	0,0706
10,10	0,74	0,09	0,103	4,00	7,10	0,72	0,092
4,06	6,75	0,09	0,123	5,52	2,14	1,0	0,103
9,70	4,66	0,09	0,122	3,35	6,45	1,0	0,084
3,88	0,98	0,09	0,133	10,20	5,50	1,0	0,077
6,55	1,56	0,15	0,106	9,60	1,66	1,0	0,0635
10,30	4,90	0,15	0,115	3,44	1,445	1,0	0,077
4,16	5,50	0,15	0,117				
50°							
6,47	0,467	—	0,45	3,44	1,58	0,25	0,28
3,65	1,35	—	0,64	9,60	0,691	0,25	0,22
10,12	0,295	0,04	0,60	6,55	0,575	0,56	0,19
9,55	1,09	0,09	0,37	10,20	1,07	1,0	0,25
3,62	0,561	0,09	0,38	6,50	0,725	1,0	0,20

Константы усреднены по результатам двух методов.

Таблица 5.

Щелочной гидролиз бензоата 4-триметиламмонийбутир-2-ола-I
/II/ в воде.

$C_{эф}, M \cdot 10^3$	$C_{он}, M \cdot 10^3$	$C_{КСЕ}$ М	K^* л/моль·сек	$C_{эф}, M \cdot 10^3$	$C_{он}, M \cdot 10^3$	$C_{КСЕ}$ М	K^* л/моль·сек
25°							
8,40	1,26	-	0,237	7,30	2,09	0,5	0,147
4,54	0,362	-	0,226	6,98	1,10	0,5	0,132
3,83	1,26	-	0,226	7,47	1,38	0,5	0,156
8,12	0,362	-	0,234	5,50	2,14	0,7	0,094
7,19	0,69	-	0,251	4,74	1,15	0,7	0,172
4,99	0,69	-	0,331	6,62	2,14	0,7	0,099
4,30	1,55	0,04	0,227	4,71	0,933	0,7	0,125
4,52	0,835	0,04	0,231	4,16	0,74	0,7	0,108
5,27	1,78	0,16	0,162	5,70	1,15	1,0	0,117
4,45	1,07	0,16	0,173	7,70	0,605	1,0	0,116
6,09	0,63	0,16	0,148	5,80	2,14	1,0	0,121
3,78	1,86	0,3	0,134				
5,16	1,025	0,3	0,141				
50°							
6,44	0,178	-	1,115	5,73	0,430	0,25	0,92
5,80	0,347	-	1,33	5,45	1,57	0,25	0,606
5,98	0,417	0,04	1,14	5,67	0,466	0,5	0,735
5,55	0,282	0,04	1,04	6,12	0,38	0,56	0,68
6,00	0,355	0,09	1,19	5,70	0,87	0,56	0,80
5,80	0,145	0,09	0,88	5,86	0,65	1,0	0,505
6,40	0,191	0,15	0,595	5,74	0,38	1,0	0,49
5,75	0,436	0,15	0,55	6,00	0,50	1,0	0,54
5,85	0,204	0,15	0,81	6,03	0,802	1,0	0,68
				5,61	0,802	1,44	0,645

* Константы усреднены по результатам двух методов.

Таблица 6.

Щелочной гидролиз бензоата 4-окси-1,1-диметилпиперидиния/III/
в воде.

$C_{эф}, M$ $\cdot 10^3$	$C_{он}, M$ $\cdot 10^3$	$C_{КСЕ}$ M	K^* л/моль·сек	$C_{эф}, M$ $\cdot 10^3$	$C_{он}, M$ $\cdot 10^3$	$C_{КСЕ}$ M	K^* л/моль·сек
25°							
6,40	1,51	-	0,123	6,05	1,20	0,15	0,068
3,45	1,35	-	0,135	5,85	5,25	0,15	0,0867
6,55	4,17	-	0,139	5,90	2,21	0,15	0,089
3,95	0,811	-	0,110	5,95	1,91	0,25	0,060
5,84	1,78	0,04	0,0965	3,85	1,23	0,25	0,0615
4,11	0,965	0,04	0,0955	6,30	7,10	0,25	0,067
6,35	5,60	0,04	0,102	6,04	3,17	0,56	0,054
6,33	4,68	0,09	0,093	6,24	2,40	0,56	0,058
6,05	1,66	0,09	0,088	5,68	1,59	0,56	0,064
6,10	2,29	0,09	0,0925	3,80	3,02	1,0	0,0545
5,70	5,00	0,09	0,0985	3,92	1,66	1,0	0,046
5,70	0,955	0,09	0,079	6,20	2,95	1,0	0,0575
				5,85	4,90	1,0	0,053
50°							
6,28	0,346	-	0,68	5,55	0,795	0,25	0,164
6,10	0,795	-	0,504	5,70	1,59	0,25	0,202
5,31	0,245	-	0,465	5,05	0,550	0,25	0,17
5,85	0,588	-	0,546	5,76	0,509	0,35	0,216
5,30	0,407	0,04	0,29	5,11	0,338	0,35	0,152
5,90	1,410	0,04	0,396	6,20	0,955	0,35	0,188
5,28	0,742	0,04	0,272	5,20	2,15	0,56	0,238
5,14	0,814	0,15	0,36	5,56	0,760	0,56	0,178
5,95	0,550	0,15	0,285	5,04	0,501	0,56	0,19
5,85	0,347	0,15	0,246	5,07	0,501	1,0	0,163
				5,00	1,20	1,0	0,219
* Константы усреднены по результатам двух методов.							

Таблица 7.

Влияние ионной силы на щелочной гидролиз эфиров C_6H_5COOR /I-Y/ в воде.



№№	R	Т-ра °C	Диапазон линейной экстраполя- ции	φ	$K_{\mu=0}$ л/моль·сек	$K_{\mu \rightarrow \infty}$ л/моль·сек	$E_{\text{акт}}$ ккал/моль	
							$\mu=0$	$\mu \rightarrow \infty$
I	$/CH_2/3\ N/CH_3/3^+$	25	0,06-0,5I	0,62±0,08	0,187±0,009	0,082±0,007	9,3	7,2
		50	0,07-0,5I	0,77±0,16	0,63±0,07	0,21±0,06		
II	$CH_2C \equiv CCH_2\ N/CH_3/3^+$	25	0,07-0,4I	0,59±0,14	0,28±0,02	0,12±0,02	12,4	11,9
		50	0,08-0,5I	0,65±0,20	1,41±0,24	0,57±0,10		
III	 N/CH ₃ /2 ⁺	25	0,07-0,5I	0,65±0,07	0,141±0,007	0,055±0,005	10,8	9,5
		50	0,07-0,40	0,84±0,14	0,58±0,07	0,19±0,02		
IV	$CH_2C \equiv N$	50	-	-	2,7 ± 0,3		-	-
Y	$CH_2C \equiv CH$	25	-	-	0,11 ± 0,02		10,6	
		50	-	-	0,44 ± 0,035			

Таблица 8.

Влияние расстояния между зарядами в переходном состоянии на щелочной гидролиз эфиров
 C_6H_5COOR в воде.

R	τ , Å		25°, Q = 3,06			50°, Q = 3,21		
	По моде- ли 3	По нашей модели	$-\Delta\epsilon_{\text{эксп}}$	$-Qz, z, / \tau$		$-\Delta\epsilon_{\text{эксп}}$	$-Qz, z, / \tau$	
				По моде- ли 3	По нашей модели		По моде- ли 3	По нашей модели
$CH_2N/CH_3/3^{+*}$	2,4	4,4	$> 0,7$	1,27	0,70	$> 0,5$	1,34	0,76
$/CH_2/2N/CH_3/3^{+*}$			$\sim 0,75$			$\sim 0,80$		
транс	3,8	5,4		0,81	0,52		0,84	0,60
гош	2,85	4,4		I, II	0,70		I, I7	0,73
 N/CH ₃ /2 ⁺	4,3	6,0	$0,41 \pm 0,06$	0,70	0,51	$0,49 \pm 0,09$	0,74	0,54
$/CH_2/3N/CH_3/3^{+}$	5,0	6,7	$0,36 \pm 0,06$	0,61	0,46	$0,48 \pm 0,17$	0,64	0,48
$CH_2C \equiv CCH_2N/CH_3/3^{+}$	5,9	7,8	$0,37 \pm 0,11$	0,52	0,39	$0,39 \pm 0,15$	0,54	0,41

* Данные 2.

Обсуждение результатов.

На рис. I показаны зависимости ϵ_{gk} /при 25 и 50°/ от $\sqrt{\mu}$ для эфиров I-V; туда же включены данные для холинбензоата /VI/, полученные в ². Легко видеть, что в то время как скорость щелочного гидролиза незаряженных эфиров /IV, V/ не зависит от μ , для заряженных эфиров /I-III, VI/ при малых значениях μ наблюдается линейная зависимость ϵ_{gk} от $\sqrt{\mu}$, которая затем искривляется и при больших μ константа скорости реакции перестает зависеть от ионной силы; это значение можно обозначить как $k_{\mu \rightarrow \infty}$. Существенно отметить, что наклон ρ первоначального линейного участка зависимости $\epsilon_{gk} - \sqrt{\mu}$ а также разность $\Delta \epsilon_{gk} = \epsilon_{gk, \mu=0} - \epsilon_{gk, \mu \rightarrow \infty}$, не остаются постоянными, а уменьшаются с ростом расстояния между аммониевой и сложноэфирной группами /см. табл. 7, 8/. Эти наблюдения хорошо согласуются с данными, полученными в ^{2,3} и с предположениями, высказанными в ³, о том, что влияние заряженных заместителей складывается из индукционного и электростатического эффектов, причем последний убывает с ростом ионной силы за счет образования ионных пар, в которых заряд нейтрализован и электростатический эффект отсутствует. В рамках этих представлений величина $k_{\mu \rightarrow \infty}$, не зависящая от μ , может быть использована для оценки чисто индукционного эффекта заряженного заместителя, а величина $\Delta \epsilon_{gk}$ - для оценки его электростатического эффекта. Последний, согласно ³, может быть также рассчитан теоретически по уравнению Христиансена /1/ ¹⁰,

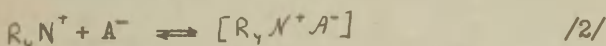
$$\Delta \epsilon_{gk} = \frac{Q z_1 z_2}{\epsilon} \quad /1/$$

где z_1 и z_2 - заряды реагентов, ϵ - расстояние между зарядами в переходном состоянии в Å, $Q = e^2/2,3 \epsilon kT = 3,06$ при 25° и $= 3,21$ при 50° / в воде/.

К сожалению, прямое сопоставление величин, вычисленных по уравнению /1/, и экспериментальных $\Delta \epsilon_{gk}$ представляет собой довольно ненадежную процедуру, с одной стороны, из-за неточности экспериментальных величин, ошибка которых составляет 10-20%, а с другой стороны, из-за неопределенности в

выборе структуры переходного состояния. Мы в данном случае выбрали, как одну из возможных, модель, согласно которой переходное состояние близко по структуре к промежуточному тетраэдрическому аддукту, и степень гетеролиза связи C—O в нем близка к 0. Эта модель согласуется с принятыми в настоящее время представлениями школы Ингольда ¹¹ о том, что определяющей стадией в щелочном гидролизе является стадия образования тетраэдрического аддукта, что подтверждается данными по изотопному обмену ¹², а также корреляцией скорости гидролиза замещенных фениловых эфиров с $\Sigma \rho^2$, ¹³. Как видно, из табл. 8, эта модель лучше согласуется с экспериментальными данными для I—III, чем принятая в ³ модель, согласно которой степень гетеролиза C—O-связи в переходном состоянии близка к единице. Это, конечно, еще далеко не является окончательным критерием выбора модели; вопрос этот требует дальнейших исследований.

Во всяком случае, полученные нами данные качественно хорошо согласуются с гипотезой ³ о роли ионных пар при гидролизе сложных эфиров, содержащих заряженные заместители. Представляло интерес попытаться на основании полученных экспериментальных данных количественно охарактеризовать этот процесс. Если в качестве первого приближения принять, что в растворе существует только равновесие /2/ между свободными ионами и ионными парами и пренебречь большими ионными агрегатами, то наблюдаемая константа будет выражаться уравнением /3/:



$$K_{\text{набл}} = K_{\text{ионов}} \cdot x_{\text{ионов}} + K_{\text{ион.пар}} \cdot x_{\text{ион.пар}} = \\ = K_{\text{ионов}} \cdot x_{\text{ионов}} + K_{\text{ион.пар}} \cdot \frac{1 - x_{\text{ионов}}}{1} \quad /3/$$

где $x_{\text{ионов}} = [R_4N^+] / C_{\text{эф}}$, $x_{\text{ион.пар}} = [R_4N^+ A^-] / C_{\text{эф}}$.

Константа ассоциации выражается уравнением /4/:

$$K_{\text{асс}} = \frac{[R_4N^+ A^-]}{[R_4N^+][A^-]} = \frac{1 - x_{\text{ионов}}}{K_{\text{ионов}} \cdot C_{A^-}} \quad , \quad /4/$$

откуда
$$x_{\text{ионов}} = \frac{1}{1 + C_{A^-} \cdot K_{\text{асс}}} \quad /5/$$

Принимая, что при $\mu \rightarrow 0$ $x_{\text{ионов}} \rightarrow 1$, и, след., $K_{\text{ионов}} = K_{\mu=0}$, а при $\mu \rightarrow \infty$ $x_{\text{ион.пар}} \rightarrow 1$, и, след., $K_{\text{ион.пар}} = K_{\mu \rightarrow \infty}$, и подставляя /5/ в /3/, после преобразований получим формулу /6/:

$$\frac{K_{\mu=0} - K_{\mu \rightarrow \infty}}{K_{\text{набл}} - K_{\mu \rightarrow \infty}} = 1 + K_{\text{асс}} \cdot C_A^- \quad /6/$$

Таким образом, между выражением, стоящим в левой части уравнения /6/, и $C_A^- / \sim \mu$ /, должна существовать линейная зависимость с наклоном, численно равным $K_{\text{асс}}$. На рис.2 показана такая зависимость, вычисленная из данных по щелочному гидролизу эфира /I/ при 25° . Видно, что она, действительно, удовлетворительно линейна; вычисленная из нее величина $K_{\text{асс}} = 15$ л/моль. Аналогичный расчет по данным, приведенным в работе ² для бензоилхолина, приводит к $K_{\text{асс}} = 4,5$ л/моль. Пока трудно сказать, является ли это различие в $K_{\text{асс}}$ действительным, или связано с неточностями определения $K_{\mu=0}$ и $K_{\mu \rightarrow \infty}$.

Авторы приносят свою благодарность доц.Р.И.Кругликовой за предоставление образца эфира /II/.

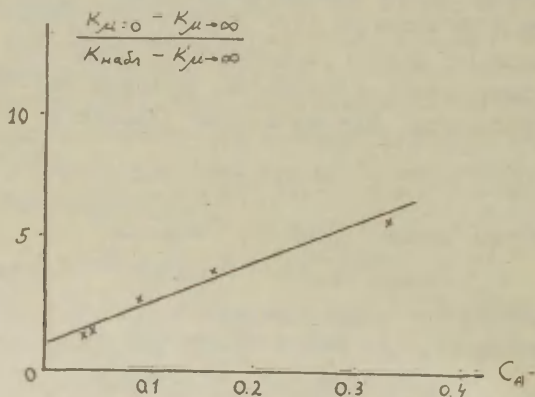


Рис.2.

Проверка выполнения уравнения /6/ для гидролиза эфира /I/.

Литература.

- I. R.Nilson, Svensk.Kem.Tidskr., 65, 10/1953/; R.Olered, Svensk.Kem.Tidskr., 68, 90/1956/; G.Åksnes, J.E.Prue, J.Chem.Soc., 1959, 103; R.P.Bell, F.J.Lindars, J.Chem.Soc., 1954, 4601; R.P.Bell, M.Robson, Trans.Faraday Soc., 60, 893/1964/; M.R.Wright, J.Chem.Soc., 1968B, 545.
2. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт /Маремяэ/, В.А.Пальм, Этот сборник, 9, 697, 871 /1972/.
3. В.А.Пальм, В.М.Нуммерт, Т.О.Пюсса, М.М.Карелсон, И.А.Коппель, Этот сборник, 10, 223 /1973/; В.А.Пальм, Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт, И.В.Тальвик, Этот сборник, 10, 243 /1973/.
4. Я.Л.Ярв, А.А.Аавиксаар, Н.Н.Годовиков, Н.А.Морозов, Этот сборник, 9, 681 /1972/.
5. V.Rosnati, F.Bovet-Nitti, Rend.ist.super.sanita, 18, 971 /1955/; C.A., 52, 5636/1958/; R.D.Stolow, D.J.Lewis, P.A.D'Angelo, Tetrahedron, 26, 5831/1970/.
6. Р.И.Кругликова, Б.К.Берестевич, Л.Г.Бабаева, Б.В.Унковский, Известия вузов, Химия и хим.технология, 1974 /в печати/.
7. С.Г.Фридман, ЖОХ, 24, 1059 /1954/.
8. С.В.Богатков, Е.Я.Борисова, В.И.Николаева, Е.М.Черкасова, ЖАХ, 23, 757 /1968/.
9. Л.А.Кундрюцкова, С.В.Богатков, Е.М.Черкасова, ЖОрХ, 6, 701 /1970/.
10. J.A.Christiansen, Z.Phys.Ch., 113, 35 /1924/.
11. К.Ингольд, Теоретич.основы органич.химии, М., "Мир", 1973.
12. M.L.Bender, J.Am.Chem.Soc., 73, 1626/1951/; M.L.Bender, R.D.Ginger, J.P.Unik, J.Am.Chem.Soc., 80, 1044/1958/.
13. L.A.Cohen, S.Takahashi, J.Am.Chem.Soc., 95, 443/1973/.

ЗАМЕЩЕННЫЕ ГИДРАЗИДЫ ОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ. СII. КИНЕТИКА
АЦИЛИРОВАНИЯ ФЕНИЛГИДРАЗИДА ДИБУТИЛГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ
ХЛОРАНГИДРИДАМИ АЛИФАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

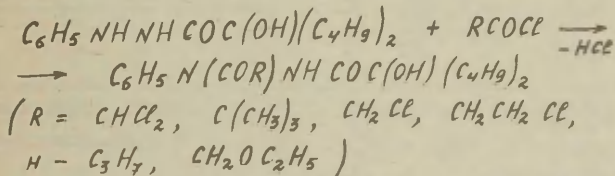
Г.С. Посягин, И.С. Бердинский, Г.Б. Петрова

Пермский государственный университет
Пермский фармацевтический институт

Поступило 17 июля 1974 г.

Изучена кинетика ацилирования фенилгидразида дибутилгликолевой кислоты хлорангидридами шести алифатических карбоновых кислот в бензольной среде при температурах 25, 40, 55 и 70°C. Установлена корреляционная зависимость между логарифмами констант скоростей и δ^* и E_s^* — константами, характеризующими соответственно индукционное и стерическое влияние ацильного остатка хлорангидрида.

Ранее было показано, что природа ацильного остатка в молекулах хлорангидридов карбоновых кислот заметно изменяет скорость ацилирования арилгидразидов дизамещенных гликолевых кислот [1-2]. Данная статья посвящена более подробному изучению указанного вопроса. В ней приведены результаты исследования кинетики ацилирования фенилгидразида дибутилгликолевой кислоты [3] хлорангидридами шести различных алифатических карбоновых кислот



в бензольной среде при температурах 25, 40, 55 и 70°C. Методика кинетических измерений с использованием полярографического определения концентрации непрореагировавшего фенилгидразида была сохранена прежней [4].

Видно, что в качестве ацилирующих агентов использовались такие соединения, ацильные остатки которых /R/ сильно отличаются по своему индукционному и стерическому эффектам.*

Таблица 1. Кинетика дихлорацетилирования фенилгидразида дибутилгликолевой кислоты, температура 70°C.

Время мин	0	2,5	5,0	7,0	10,0
i_e мА	1,216	0,842	0,440	0,327	0,215
$\frac{K}{\text{л/моль} \cdot \text{сек}}$	-	0,150	0,208	0,192	0,177
\bar{K} л/моль·сек	0,182 ± 0,018				

Таблица 2. Кинетика ацилирования хлорангидридом триметилуксусной кислоты, температура 70°C.

Время мин	0	10	20	40	60	91
i_e мА	1,297	1,011	0,828	0,520	0,351	0,188
$\frac{K}{\text{л/моль} \cdot \text{сек}}$	-	0,00980	0,00887	0,00903	0,00862	0,00839
\bar{K} л/моль·сек	0,00894 ± 0,00040					

* Значения b^* - констант, характеризующих индукционное влияние R, были взяты из [5,6], а значения стерических констант E_s^o - из [5,7].

Таблица 3. Сводные данные по кинетике ацилирования фенилгидразида дибутил-
гликолевой кислоты хлорангидридами $RCOCl$.

R	а · 10 ⁴ в · 10 ⁴		K л/моль · сек				E _A	A
	моль/л	моль/л	25°	40°	55°	70°	кДж/моль	л/моль · сек
$CHCl_2$	181,8	9,09	0,0426 ± ±0,0096	0,0718 ± ±0,0110	0,128 ± ±0,015	0,182 ± ±0,018	27,6	3,10 · 10 ⁸
$C(CH_3)_3$	454,5	9,09	0,000839 ± ±0,000111	0,00181 ± ±0,00010	0,00409 ± ±0,00021	0,00894 ± ±0,00040	43,9	4,07 · 10 ⁴
CH_2Cl	9,09	9,09		0,865 ± ±0,096	1,405 ± ±0,080	2,150 ± ±0,300	27,0	2,83 · 10 ⁴
CH_2CH_2Cl	45,45	9,09		0,386 ± ±0,060	0,788 ± ±0,080	1,290 ± ±0,046	35,8	3,83 · 10 ⁵
$n-C_3H_7$	90,9	9,09		0,255 ± ±0,012	0,367 ± ±0,036	0,553 ± ±0,013	22,6	1,61 · 10 ⁸
$CH_2OC_2H_5$	45,45	9,09		0,550 ± ±0,040	0,866 ± ±0,050	1,480 ± ±0,120	27,8	2,42 · 10 ⁴

В таблицах I и 2 приведены типичные примеры кинетических измерений, а в таблице 3 – сводные данные с указанием начальных концентраций ацилирующих агентов /а/ и фенилгидразида /в/, средних значений констант скоростей / \bar{K} / , величин энергий активации / E_A / и предэкспоненциального множителя / A / в уравнении Аррениуса.

Из приведенных в таблице 3 данных следует, что природа ацильного остатка в хлорангидридах существенно влияет на скорость ацилирования ими фенилгидразида дибутилглюколевой кислоты. При переходе от $R = C(CH_3)_3$ к $R = CH_3CCl$ скорость реакции увеличивается почти в 500 раз.

Сравнивая значения констант скоростей, полученных при $R = CH_3CCl_2$ и $C(CH_3)_3$, стерические постоянные E_s^0 для которых почти одинаковы / соответственно -2,20 и -2,14 [5] / , можно с уверенностью заключить, что в рассматриваемой реакционной серии имеет место индукционное влияние заместителей. Если же сравнивать константы скоростей для хлористых хлор- и дихлорацетиллов, то станет понятным то, что наряду с индукционным сильно сказывается стерическое влияние ацильного остатка. Действительно, хотя отрицательный индукционный эффект заместителя CH_3CCl_2 превышает аналогичный эффект группы CH_3CCl / δ^* – константы для этих заместителей соответственно равны 1,93 и 1,04 [6] / , константа скорости для хлорангидрида хлоруксусной кислоты на порядок выше, чем константа скорости для хлорангидрида дихлоруксусной кислоты.

Для количественной оценки влияния как индукционных, так и стерических эффектов заместителей на скорость реакции ацилирования фенилгидразида было использовано уравнение Тафта следующего типа [8-9] :

$$\lg K = \lg K_0 + \rho^* \delta^* + \delta E_s^0, \quad / I /$$

в котором вместо величин E_s использовались E_s^0 – константы [10], отражающие стерические свойства заместителей и не включающие в себя составляющую, обусловленную гиперконъюгацией как C – H -, так и C – C – связей.

Применение теории множественной регрессии [II] для определения параметров уравнения / I / дало следующие результаты:

$$40^{\circ}\text{C} \quad \lg K = 0,073 + 0,695 \sigma^* + 1,186 E_s^0 \\ R = 0,993; \quad S = 0,113.$$

$$55^{\circ}\text{C} \quad \lg K = 0,237 + 0,664 \sigma^* + 1,111 E_s^0 \\ R = 0,995; \quad S = 0,093.$$

$$70^{\circ}\text{C} \quad \lg K = 0,435 + 0,602 \sigma^* + 1,065 E_s^0 \\ R = 0,995; \quad S = 0,094.$$

На рисунке графически представлена зависимость $\lg K - 1,111 E_s^0 = f(\sigma^*)$ для 55°C .

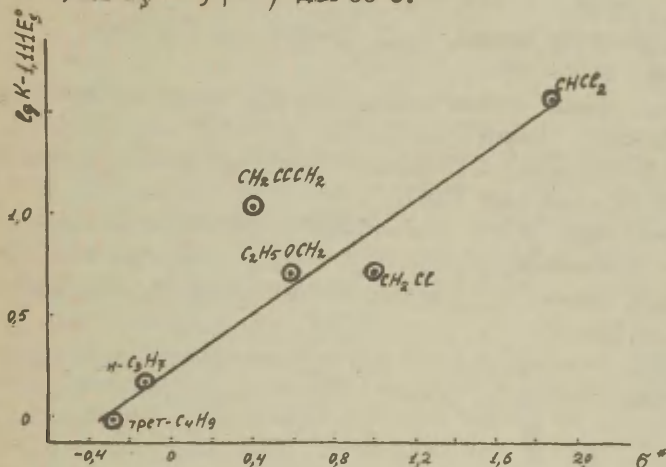


Рис. Зависимость $\lg K - \delta E_s^0$ от σ^* - констант при 55°C .

Наглядно видно, что точка, соответствующая Хлорангидриду β -хлорпропионовой кислоты, лежит значительно выше линии регрессии. Убедительного объяснения этому нами пока не дано. При нахождении параметров корреляционного уравнения /I/ эта точка во внимание не принималась.*

* Если учитывать ее, то значительно меньшим становится коэффициент корреляции и гораздо большим средне-квадратическое отклонение / $R \approx 0,95 - 0,96$; $S \approx 0,24 - 0,26$ /.

Литература

- I. И.С. Бердинский, Г.С. Посягин, Л.Н. Старостина, Реакц. способн. орг. соедин., 6, №1 / 19 /, 129 / 1969 /.
2. И.С. Бердинский, Л.Н. Старостина, Г.С. Посягин, Л.В. Горшкова, Труды уральских университетов, Органическая химия, 2, 69 / 1974 /.
3. И.С. Бердинский, ЖОХ, 28, 1263 / 1958 /.
4. И.С. Бердинский, Г.С. Посягин, В.Ф. Усть-Качкинцев, Н.Ф. Глухов, Реакц. способн. орг. соедин., 4, №1 / II /, 9 / 1967 /.
5. Справочник химика, т. 3, "Химия", М.-Л., 1964, стр. 954 - 957.
6. В.А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л., 1967, стр. II5.
7. И.В. Тальвик, В.А. Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 8, №2 / 28 /, 445 / 1971 /.
8. R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc., 74, 3120 / 1952 /.
9. W. A. Parvich, R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc., 79, 4935 / 1957 /.
10. В.А. Пальм, сб. "Корреляционные уравнения в органической химии", т. I, Тарту, 1962, стр. 3.
- II. Л.М. Батунер, М.Е. Позин, Математические методы в химической технике, "Химия", Л., 1968, стр. 689.

ЗАМЕЩЕННЫЕ ГИДРАЗИДЫ ОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ. СIII. ИЗУЧЕНИЕ
ОСНОВНОСТИ АРИЛГИДРАЗИДОВ ДИБУТИЛГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Г.С. Посягин, И.С. Бердинский, Г.Б. Петрова

Пермский государственный университет
Пермский фармацевтический институт

Поступило 17 июля 1974 г.

Определены потенциалы полунейтрализации шести арил-гидразидов дибутилгликолевой кислоты в смеси растворителей нитрометан – уксусный ангидрид /2:1/. Установлено что между относительными значениями потенциалов полунейтрализации / $\Delta E_{1/2}$ /, характеризующими основность соединений, и σ -константами Гаммета существует линейная зависимость.

Ранее нами была изучена основность β, β -диметилгидразидов дизамещенных гликолевых и уксусных кислот методом потенциометрического титрования в ацетонитриле [1]. Показано, что в данных условиях фенилгидразиды дизамещенных гликолевых кислот не могут быть оттитрованы.

С целью разработки метода количественного определения арилгидразидов дизамещенных гликолевых кислот и установления зависимости между строением и основностью данных соединений была предпринята настоящая работа.

Предварительными опытами установлено, что применение амфипротонных /кетон, ацетонитрил, спирты/ и некоторых протонных растворителей /уксусная кислота/ не приводит к появлению скачка титрования. Поэтому для измерений использовалась смесь растворителей нитрометан – уксусный ангидрид /2:1/. Известно, что применение смеси растворителей имеет

ряд преимуществ по сравнению с индивидуальными растворителями [2]. В нашем случае добавление нитрометана к уксусному ангидриду* приводит к улучшению условий титрования в силу уменьшения константы автопротолиза, повышения дифференцирующих свойств смеси по отношению к слабым основаниям и ослабления ацилирующего действия уксусного ангидрида.

Методика измерений.

0,2 ммоль арилгидразида дибутилгликолевой кислоты растворялись в смеси 20 мл нитрометана и 10 мл уксусного ангидрида. Растворители были очищены и высушены согласно [3]. Приготовленный раствор выливался в термостатированный сосуд для титрования. При непрерывном перемешивании током сухого азота проводилось титрование 0,1 н раствором хлорной кислоты в диоксане. Значения потенциалов в начале титрования определялись через каждые 0,2 мл добавленного титранта, а вблизи точки эквивалентности — через 0,05 мл спустя такой отрезок времени, когда потенциал индикаторного электрода практически не изменялся. В качестве электрода сравнения применялся хлорсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором хлористого калия в уксусном ангидриде, в качестве индикаторного — стеклянный электрод. Измерения проводились с помощью рН-метра — милливольтметра рН-340 при температуре $20,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

Результаты исследований.

В таблице I приведены значения потенциалов полунейтрализации для изученных соединений $/E_{1/2}/$, которые являются средними из результатов 2-3 определений, относительные значения потенциалов полунейтрализации $/\Delta E_{1/2}/$, которые определялись как разность значений $E_{1/2}$ изучаемых соединений и стандартного вещества — дифенилгуанидина $/ДФ/$.

* В среде уксусного ангидрида эти соединения дают скачок титрования.

Таблица I. Значения $E_{1/2}$ и $\Delta E_{1/2}$ для арилгидразидов
дибутилгликолевой кислоты $\text{Ar-NH-NH-CO-C(OH)(C}_4\text{H}_9)_2$
[4-7] .

NN п/п	Ar	$E_{1/2} / \text{mV} /$	$\Delta E_{1/2} / \text{mV} /$
1	C_6H_5	292 ± 3	251 ± 6
2	$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	273 ± 2	232 ± 5
3	$\text{m-BrC}_6\text{H}_4$	318 ± 3	277 ± 6
4	$\text{p-BrC}_6\text{H}_4$	313 ± 2	272 ± 5
5	$\text{m-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	293 ± 2	252 ± 5
6	$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	285 ± 2	244 ± 5
7	HO	41 ± 3	0

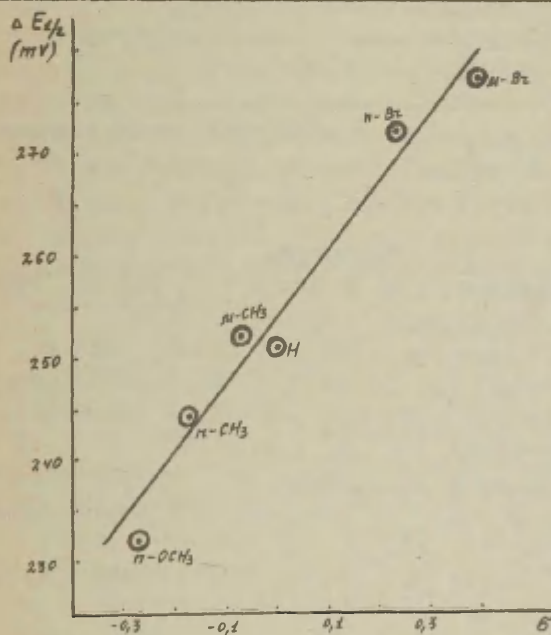


Рис. Зависимость между $\Delta E_{1/2}$ и σ -константами Гаммета.

Видно, что природа и положение заместителя в бензольном кольце при азоте заметно влияют на основность арилгидразидов дибутилгликолевой кислоты. Для количественной оценки этого влияния нами было использовано уравнение Гаммета в виде:

$$\Delta E_{1/2} = \rho \sigma + \Delta E_{1/2}^0 \quad /I/$$

На рисунке графически представлена зависимость между $\Delta E_{1/2}$ и соответствующими значениями σ -констант Гаммета. Видно, что реакционная серия подчиняется уравнению /I/.

Параметры корреляционной связи между $\Delta E_{1/2}$ и σ -постоянными представлены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры корреляции.

ρ mV/единица σ	σ_p mV/единица σ	r	S mV	$\Delta E_{1/2}^0$ /вычисл. mV
67,2	6,2	0,983	3,4	253

При использовании σ^0 -постоянных вместо гамметовских σ -величин корреляция получается несколько худшей:

$$r = 0,960; S = 5,3 \text{ mV}.$$

Литература.

1. И.С. Бердинский, Е.Ю. Посягина, Г.С. Посягин, Реакц. способн. орг. соед., 7, №1/23/, 17 /1970/.
2. И.Денеш, Титрование в неводных средах, "Мир", М., 1971.
3. А.П. Крашков, Л.Н. Быкова, Н.А. Казарян, Кислотно-основное титрование в неводных растворах, "Химия", М., 1967.
4. И.С. Бердинский, ЖОХ, 28, 1263 /1958/.
5. И.С. Бердинский, И.Д. Якуова, ЖОХ, 33, 943 /1963/.
6. И.С. Бердинский, З.Д. Алексеева, А.Ф. Перевозчикова, Н.А. Костврева, ЖОрХ, 2, 318 /1966/.
7. И.С. Бердинский, Н.Н. Пугина, Н.Д. Бушина, П.В. Корепанова, ЖОрХ, 1, 953 /1965/.

СПЕКТРЫ ЯМР- ^{13}C И ЭФФЕКТЫ СОПРЯЖЕНИЯ В АЛКОКСИ- И
АЛКИЛТИОЭТЕНАХ. П. КОРРЕЛЯЦИИ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ ^{13}C С
КОНСТАНТАМИ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Б.А.Трофимов, Г.А.Калабин, В.М.Бжезовский,
Н.К.Гусарова, Д.Ф.Кушнарев, С.В.Амосова

Иркутский институт органической химии СО АН СССР
Институт нефте- и углехимического синтеза при
Иркутском госуниверситете им. А.А.Жданова

Поступило 22 июля 1974 г.

Изучена взаимосвязь между химическими сдвигами ^{13}C α - и β -углеродных атомов винильной группы двадцати алкилтио- и алкоксиэтенон и структурными константами соответствующих алкильных заместителей. Установлено, что изменения химических сдвигов ^{13}C винильных углеродов удовлетворительно описываются уравнениями, в которых аргументами являются индукционные, гиперконъюгационные и стерические константы заместителей. Однако наличие линейной связи между аргументами не позволяет сделать однозначный вывод о значимости вкладов различных эффектов.

Наиболее тесные парные корреляции ($r \approx 0.99$) получены для β -углеродных атомов со стерическими константами для заместителя CH_2R , изостерного алкилгетерогруппе. Это дает основание полагать, что распределение электронной плотности в гетеровинильном фрагменте во многом определяется стерическим ингибированием резонанса, причем большая чувствительность ρ - π -сопряжения в алкоксиэтенах к разветвленности заместителя, видимо, обусловлена как геометрическими условиями реализации плоских конформаций, так и симметрией $3d$ -орбиталей.

Детальный анализ парных корреляций позволяет оценить характер взаимодействия атомов серы и кислорода с π -системой винильного фрагмента.

Цель настоящей работы найти количественные соотношения между распределением зарядовой плотности в винильной группе $\text{CH}_2=\text{CHXR}$ ($\text{X} \neq \text{O}, \text{S}, \text{R}$ - алкил) и структурными характеристиками радикалов R, а именно, различными константами заместителей. Можно полагать, что такие соотношения позволят оценить относительную роль различных структурных эффектов в поляризации ненасыщенной связи и с большим основанием говорить о наличии сопряжения в гетеровинильных фрагментах, а также обсуждать механизм передачи влияния через O- и S-атомы.

Химические сдвиги ^{13}C ($\text{XC } ^{13}\text{C}$), как известно, являются приближенной мерой общей зарядовой плотности на рассматриваемом атоме углерода (см., например, /1/ и ссылки там). Нами измерены $\text{XC } ^{13}\text{C}$ в двух вышеуказанных сериях винильных соединений и полученные данные обработаны методами корреляционного анализа.

$\text{XC } ^{13}\text{C}$ некоторых винилалкиловых эфиров (алкоксиэтенон) приведены и обсуждены в работах /2-4/, тогда как для винилалкиловых сульфидов (алкилтиоэтенон) такие данные пока отсутствуют. Недавно появилась серия статей /5-8/ посвященных винилариловым эфирам и сульфидам, в которых ставились проблемы, аналогичные упомянутым выше. В одной из этих работ /6/ проведено измерение $\text{XC } ^{13}\text{C}$ и их сопоставление с константами ρ Гаммета. Из значений параметра ρ , который для серий сульфидов оказался выше, чем для эфиров, сделано заключение, что полярный эффект заместителя передается на двойную связь лучше через атом серы, чем через атом кислорода, за счет участия во взаимодействии в случае серы 3d-вакантных орбиталей. Однако наши результаты, которые будут обсуждаться ниже, показывают, что это не единственно возможная интерпретация.

Эксперимент

Спектры ЯМР- ^{13}C (чистые жидкости) получены при температуре 25°C на спектрометре "Varian" XL - 100/12 на частоте 25.2 мгц. Применение шумовой развязки ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ использовано для улучшения отношения сигнал/шум. Химические сдвиги ^{13}C измерены относительно сигнала тетраметилсилана как внутреннего стандарта (приблизительно 5% мол.) с точностью ± 0.01 м.д.

Результаты

Весь набор экспериментальных данных, которые далее были подвергнуты корреляционной обработке, приведен в табл. I вместе с индукционными (σ^*), гиперконъюгационными $(\Delta n)^*$ и стерическими $[E_s^0(\text{R}); E_s^0(\text{CH}_2\text{R})]$ константами заместителей R /9,10/. Величины ХС ^{13}C (здесь и далее обозначены: C_α^0 , C_β^0 , α - и β -углероды винильной группы в эфирах, C_α^s , C_β^s - соответственно в сульфидах), также как и их разности ($\Delta\text{C}^0 = \text{C}_\alpha^0 - \text{C}_\beta^0$; $\Delta\text{C}^s = \text{C}_\alpha^s - \text{C}_\beta^s$)** коррелировались согласно следующему общему многопараметровому уравнению:

$$\text{C}_{\alpha(\beta)}^{0(s)} = a_0 + a_1 \sigma^* + a_2 \Delta n + a_3 E_s^0 \quad (I)$$

Анализировались также все возможные комбинации как с одним, так и с двумя аргументами. Во всех случаях использовались два варианта регрессии с привлечением стерической константы $E_s^0(\text{R})$ или $E_s^0(\text{CH}_2\text{R})$. Расчеты проводились методом наименьших квадратов по специально изготовленной программе на ЭВМ БЭСМ-4***. Коэффициенты уравнений a_i (b_i - для корреляций с одним аргументом) и их стандартные отклонения Sa_i (Sb_i),

* $\Delta n = n_{\text{H}} + 0.4 n_{\text{C}}$, где n_{H} и n_{C} число атомов H и C в α - положении к X.

** Эти параметры были использованы в надежде, хотя бы частично, избавиться от возможных анизотропных эффектов.

*** Авторы признательны за помощь в расчетах В.В.Кейко и вычислительному центру Иркутского госуниверситета.

Таблица I. Химические сдвиги ^{13}C (м.д.) в соединениях $\text{CH}_2=\text{CHXR}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$)
и константы заместителей

№	R	$\text{C}_\alpha^{\text{O}}$	$\text{C}_\beta^{\text{O}}$	$\Delta \text{C}^{\text{O}}$	$\text{C}_\alpha^{\text{S}}$	$\text{C}_\beta^{\text{S}}$	$\Delta \text{C}^{\text{S}}$	ρ^{X}	Δn	$\text{E}_\text{S}^{\text{O}}(\text{R})$	$\text{E}_\text{S}^{\text{O}}(\text{CH}_2\text{R})$
1.	CH_3	153.33	85.13	68.20	133.35	107.71	25.64	0.00	3.0	0.00	-0.27
2.	C_2H_5	152.09	85.70	66.39	132.68	109.74	22.94	-0.10	2.4	-0.27	-0.56
3.	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{n}$	152.25	85.63	66.62	132.98	109.63	23.35	-0.115	2.4	-0.56	-0.59
4.	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{n}$	152.23	85.62	66.61	132.97	109.45	23.52	-0.13	2.4	-0.59	-0.60
5.	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{i}$	152.18	85.64	66.54	133.32	109.38	23.94	-0.125	2.4	-1.13	-0.55
6.	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{s}$	151.10	87.41	63.69	132.02	111.80	20.22	-0.21	1.8	-1.53	-1.13
7.	$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{cyclo}$	150.49	87.47	63.02	131.90	111.50	20.40	-0.20	1.8	-1.19	-1.18
8.	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{i}$	150.50	87.50	63.00	131.98	112.00	19.98	-0.19	1.8	-0.87	-1.13
9.	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{t}$	146.23	90.55	55.68	130.19	115.69	14.50	-0.30	1.2	-2.14	-1.94
10.	$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{t}$	145.96	90.55	55.41	129.94	115.62	14.32	-0.31	1.2	-2.20	-1.94

коэффициенты корреляции R (r – для парных корреляций) и стандарты регрессии в целом (S_0) приведены в таблицах 2-7.

Обсуждение

Многопараметровые корреляции

Прежде всего рассмотрим результаты многопараметровых корреляций. Несмотря на сравнительно высокие коэффициенты корреляций, особенно для уравнений с $E_s^0(\text{CH}_2\text{R})$ (таблицы 3,5, $R = 0.98-0.99$), и довольно низкие значения S_0 (0.12 – 0.54), некоторые уравнения типа (I) и их модификации с двумя аргументами являются неопределенными ввиду больших стандартных отклонений коэффициентов (S_{a_i}). Это относится в первую очередь к индукционному члену (a_I^*) почти во всех многопараметровых регрессиях как для алкокси-, так и для алкилтиоэтанов. Этот член оказывается значимым только в

Таблица 2. Параметры множественной корреляции
ХС ^{13}C в алкоксиэтанах ($\text{CH}_2=\text{CHOR}$) с констан-
тами заместителей: δ^x , Δn , $E_s^0(\text{R})$

C^0	a_0	a_I	S_{a_I}	a_2	S_{a_2}	a_3	S_{a_3}	R	S_0
C_a	138.00	-15.64	13.31	5.42	2.31	1.09	0.96	0.946	0.83
	135.91	-12.30	13.81	6.16	2.36			0.938	0.88
	154.37	11.04	8.64			1.73	1.15	0.914	1.03
	145.17			3.11	1.29	0.85	1.00	0.938	0.88
C_p	97.90	12.89	8.30	-4.57	1.44	-0.76	0.60	0.967	0.52
	99.32	10.55	8.71	-5.08	1.49			0.961	0.56
	84.08	-9.60	6.11			-1.29	0.81	0.932	0.74
	91.95			-2.66	0.83	-0.55	0.65	0.958	0.59
ΔC	40.09	-28.53	21.02	9.99	3.65	1.85	1.52	0.958	1.31
	36.57	-22.86	21.98	11.25	3.75			0.951	1.40
	70.28	20.65	14.48			3.03	1.93	0.925	1.73
	53.19			5.77	2.07	1.40	1.62	0.950	1.42

комбинации $\bar{U}^* - E_s^0(\text{CH}_2\text{R})$ для C^0 (табл. 3, строка 5) и для C_p^5 (табл. 5, строка 4²). Оценка значимости коэффициентов здесь и далее проводилась по критерию Стьюдента. Гиперконъюгационные члены везде определены много лучше, чем индукционные. Они полностью значимы для всех уравнений, представленных в таблицах 2, 3 (за исключением строки I) и 4, а также в уравнениях, представленных строками 3 и 4 в табл. 5. Однако, наиболее тесные корреляции выполняются для набора с константами $E_s^0(\text{CH}_2\text{R})$. Даже в "наихудших" из полученных уравнений (табл. 3, строки I-3) единственный член, который может быть принят как статистически значимый - это стерический (в уравнениях с $E_s^0(\text{CH}_2\text{R})$ - константами).

Основной причиной всех выше отмеченных неопределенностей является наличие тесной линейной связи между аргументами. Это подтверждается приведенными в табл. 7 коэффициентами парных корреляций между аргументами. Следует отметить,

Таблица 3. Параметры множественной корреляции X_C
 I^3C в алкоксиэтенах ($\text{CH}_2=\text{CHOR}$) с кон-
 стантами заместителей: \bar{U}^* , Δn , $E_s^0(\text{CH}_2\text{R})$

C^0	a_0	a_I	Sa_I	a_2	Sa_2	a_3	Sa_3	R	S_0
	163.76	0.97	6.85	-2.98	1.89	7.02	1.17	0.987	0.41
C_d	154.70	-7.72	4.54			5.52	0.77	0.984	0.46
	163.11			-2.76	1.12	6.98	1.11	0.987	0.42
	79.70	1.19	1.38	1.36	0.38	-4.93	0.24	0.999	0.12
C_p	83.82	5.14	1.23			-4.24	0.21	0.998	0.16
	78.89			1.62	0.23	-4.98	0.23	0.999	0.14
	84.06	-0.23	7.45	-4.33	2.06	11.96	1.28	0.995	0.45
ΔC	70.87	-12.88	5.31			9.78	0.90	0.993	0.54
	84.23			-4.39	1.22	11.98	1.21	0.995	0.45

Таблица 4. Параметры множественной корреляции ХС

^{13}C в алкилтиозенах ($\text{CH}_2=\text{CHSR}$) с кон-
стантами заместителей: σ^+ , $\Delta\eta$, $E_s^0(\text{R})$

C^S	a_0	a_1	Sa_1	a_2	Sa_2	a_3	Sa_3	R	S_0
C_d	124.84	-7.02	5.94	3.03	1.03	-0.11	0.43	0.952	0.37
	124.62	-6.70	5.82	3.11	0.99			0.952	0.37
	133.99	7.90	4.23			-0.46	0.56	0.909	0.50
	128.04			2.00	0.58	-0.006	0.45	0.946	0.38
C_p	127.02	16.79	6.59	-6.60	1.14	-0.60	0.48	0.988	0.41
	128.13	14.94	6.91	-7.00	1.18			0.986	0.44
	107.08	-15.65	7.12			-1.37	0.95	0.947	0.86
	119.26			-4.10	0.76	-0.33	0.60	0.980	0.53
ΔC	-2.44	-24.36	12.58	9.70	2.18	0.70	0.91	0.979	0.70
	-3.77	-22.30	12.63	10.17	2.16			0.978	0.80
	26.86	23.37	11.30			1.83	1.51	0.937	1.35
	8.74			6.10	1.33	0.31	1.04	0.971	0.91

что для алкильных заместителей такие зависимости уже не раз обсуждались /11-13/, но их физический смысл пока остается неясным.

Таким образом, множественные корреляции приводят к следующим заключениям:

1. Зависимости ХС ^{13}C винильных углеродов алкокси- и алкилтиозенов от структуры радикала не выражаются адекватно при допущении, что все три эффекта действуют одновременно.

2. В большинстве случаев указанные зависимости хорошо аппроксимируются уравнениями с двумя аргументами - $\Delta\eta$ и $E_s^0(\text{CH}_2\text{R})$.

Таблица 5. Параметры множественной корреляции
 χ С ^{13}C в алкилтиоэтенах ($\text{CH}_2=\text{CHSR}$) с
 константами заместителей: σ^* , Δn , $E_s^0(\text{CH}_2)$

C^s	a_0	a_1	Sa_1	a_2	Sa_2	a_3	Sa_3	R	S_0
C_d	136.57	-1.02	2.70	-0.82	0.75	3.02	0.50	0.991	0.15
	134.08	-3.40	1.70			2.61	0.29	0.990	0.16
	137.27			-1.05	0.45	3.08	0.44	0.991	0.15
C_p	113.60	8.00	2.84	-2.23	0.78	-3.64	0.49	0.998	0.17
	106.80	1.49	2.26			-4.76	0.38	0.996	0.23
	108.13			-0.45	0.62	-4.08	0.62	0.996	0.24
ΔC	23.15	-9.42	4.75	1.34	1.31	6.78	0.81	0.997	0.28
	27.23	-5.51	2.96			7.46	0.50	0.997	0.29
	29.58			-0.75	0.92	7.32	0.91	0.996	0.33

Таблица 6. Коэффициенты парных корреляций для
 зависимости между аргументами,
 $x_i = f(x_j)$ (по данным таблицы 1)

АРГУМЕНТ	$\Delta n_{(R)}$	$E_s^0(R)$	$E_s^0(\text{CH}_2R)$
$\sigma^*_{(R)}$	0.98	0.92	0.96
$\Delta n_{(R)}$	1.00	0.93	0.98
$E_s^0(R)$	0.93	1.00	0.93

3. Наиболее тесные корреляции наблюдаются для β -углеродных атомов винильной группы алкилмезитеновой серии при использовании набора констант заместителей, в котором вместо $E_S^O(R)$ применяются $E_S^O(CH_2R)$.

4. Величины ΔC не дают никаких преимуществ в сравнении с $C_{\beta}^{O(S)}$.

Парные корреляции

Парные корреляции (табл. 7) хорошо согласуются с заключениями, сделанными выше. Наиболее слабые линейные зависимости получены с σ^* -константами. Способность констант заместителей линейно коррелировать с $C_{\beta}^{O(S)}$ повышается в следующем порядке:

$$\sigma^* < E_S^O(R) < \Delta n < E_S^O(CH_2R)$$

По критерию Фишера лучшими из корреляций с одним аргументом являются те, в которых используется стерическая константа $E_S^O(CH_2R)$, и включение каких-либо других аргументов в рассматриваемые парные корреляции статистически неоправдано. Следовательно, далее имеет смысл анализировать только ниже приведенные уравнения:

$$C_{\alpha}^O = 154.84 + 4.27 E_S^O(CH_2R) \quad (2)$$

$$r = 0.979; \quad S_o^2 = 0.31$$

$$C_{\beta}^O = 83.75 - 3.43 E_S^O(CH_2R) \quad (3)$$

$$r = 0.995; \quad S_o^2 = 0.05$$

$$C_{\alpha}^S = 134.15 + 2.05 E_S^O(CH_2R) \quad (4)$$

$$r = 0.986; \quad S_o^2 = 0.05$$

$$C_{\beta}^S = 106.78 - 4.54 E_S^O(CH_2R) \quad (5)$$

$$r = 0.996; \quad S_o^2 = 0.06$$

Поскольку химические сдвиги ^{13}C линейно связаны (по крайней мере, приближенно) со значениями полных зарядов на

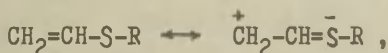
Таблица 7. Параметры парных корреляций

(ХС $^{13}\text{C} = \text{V}_0 + \text{V}_1\text{X}$) в алкокси- и алкил-
тиоэтенах ($\text{CH}_2=\text{CHXR}$, $\text{X} = \text{O}, \text{S}$) с констан-
тами заместителей: σ^* , Δn , $E_s^0(\text{R})$ и $E_s^0(\text{CH}_2\text{R})$

C	x_i	V_0	V_1	$S_{\text{V}_i}^2$	r	S_0^2
C_d^{O}	σ^*	154.65	23.00	16.65	0.894	1.47
	Δn	142.27	4.10	0.31	0.933	0.94
	$E_s^0(\text{R})$	153.87	3.09	0.28	0.899	1.39
	$E_s^0(\text{CH}_2\text{R})$	154.84	4.27	0.10	0.979	0.31
C_p^{O}	σ^*	83.88	-18.58	8.55	0.914	0.75
	Δn	93.89	-3.32	0.13	0.955	0.40
	$E_s^0(\text{R})$	84.52	-2.48	0.15	0.914	0.75
	$E_s^0(\text{CH}_2\text{R})$	83.75	-3.43	0.02	0.995	0.05
C_d^{S}	σ^*	134.07	11.08	3.47	0.903	0.31
	Δn	128.09	1.98	0.06	0.946	0.18
	$E_s^0(\text{R})$	133.63	1.43	0.08	0.876	0.39
	$E_s^0(\text{CH}_2\text{R})$	134.15	2.05	0.01	0.986	0.05
C_p^{S}	σ^*	106.86	-25.18	11.23	0.936	0.99
	Δn	120.44	-4.50	0.11	0.980	0.30
	$E_s^0(\text{R})$	107.79	-3.30	0.24	0.921	1.22
	$E_s^0(\text{CH}_2\text{R})$	106.78	-4.54	0.02	0.996	0.06

соответствующих атомах углерода, значения $\text{C}_{\alpha(\beta)}^{\text{O}(\text{S})}$ можно принимать за меру электронной плотности на α - и β -положениях винильной группы. Тогда из уравнений 2-5 недвусмысленно следует, что при увеличении разветвленности заместителей элек-

тронная плотность заметно смещается с β -углеродного атома на α -углерод, т.е. степень p - π -сопряжения в гетеровинильном фрагменте, $\text{CH}_2=\text{CHX}$, становится ниже. Сравнение угловых коэффициентов в уравнениях (3) и (5) показывает, что смещение электронов от β -углерода в винилсульфидах приблизительно в 1.3 раза (4.54:3.43) сильнее, чем в виниловых эфирах (чем выше значения C_β , тем больше дезэкранирован β -углерод). Обратная картина наблюдается для α -углеродов (см. уравнения 2 и 4): угловой коэффициент для эфиров больше такового для сульфидов в 2 раза. Это означает, что поступление электронной плотности на α -углеродном атоме винилтиогруппы не соответствует потере заряда в β -положении. Это становится особенно заметным при сравнении с электронным перераспределением, вызываемым заместителем в винилоксигруппе. Такое обращение крутизны наклонов можно было бы объяснить, применяя представление об электроноакцепторной природе $3d$ -орбиталей атома серы:



т.е., формально, утечка заряда с двойной связи может быть отнесена за счет смещения электронов на вакантные орбитали серы.

В ряду эфиров, наоборот, больший наклон зависимости C_α^0 от $E_s^0(\text{CH}_2\text{R})$ по сравнению с наклоном для C_β^0 (см. уравнения 2, 3 и 2 рис. I), возможно свидетельствует о дополнительной миграции электронов на двойную связь. Для объяснения этого можно привлечь расчеты полной зарядовой плотности в винилметилом эфире по методу CNDO/2 /8/:

$$\begin{array}{ccccccc} -0.13 & 0.16 & -0.20 & 0.14 \\ \text{CH}_2 & = & \text{CH} & - & \text{O} & - & \text{CH}_3 \end{array}$$

Можно допустить, что стерическое ингибирование p - π -сопряжения может привести к выравниванию зарядов на α - и β -углеродных атомах за счет дополнительного поступления электронов на α -углеродный атом с атома кислорода, на котором ло-

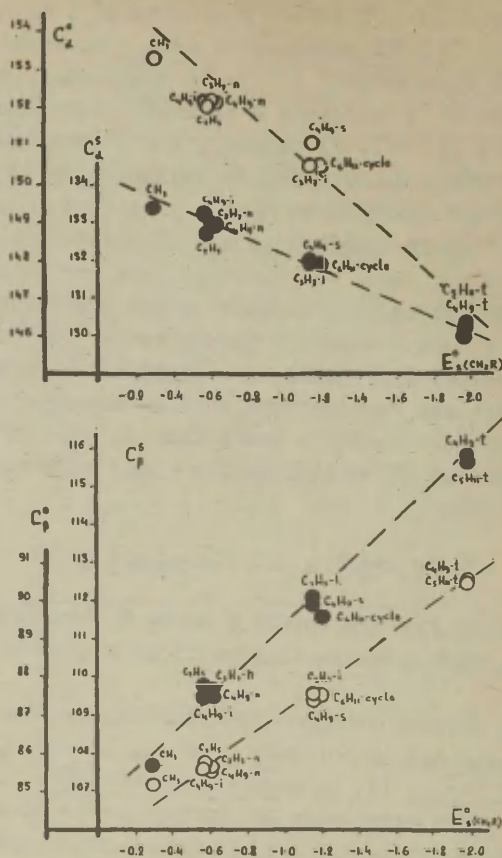


Рис. I. Зависимости $\text{HC } \text{I}^3\text{C}_4^{\text{O}}\{\text{s}\}$ от изо-
стерной стерической константы $E_s^{\text{O}}(\text{CH}_2\text{R})$
○ - эфиры; ● - сульфиды

кализован значительный отрицательный заряд, являющийся частично следствием р- π -сопряжения /8/.

Более высокая чувствительность ХС ^{13}C к стерическому эффекту в ряду сульфидов по сравнению с эфирами (4.34 и 3.43 соответственно) заслуживает особого внимания. Подобное явление уже отмечалось /6/ для рядов виниларилловых эфиров и сульфидов. Как было указано выше, в этой работе большая величина гамметовской константы ρ для сульфидов объяснена улучшением передачи полярных эффектов через атом серы по сравнению с кислородом. Теперь можно отметить, что такая же "повышенная проводимость" атома серы имеет место и в соответствующей алкильной серии, хотя она не имеет никакого отношения к так называемому "сквозному" сопряжению. Во всяком случае, соотношения, найденные нами, безусловно отражают какие-то стерические взаимодействия. Наиболее вероятное объяснение основывается на допущении, что р- π -сопряжение затрудняется с увеличением разветвленности заместителя R^* . Эти положения находятся в согласии с результатами исследования ИК-спектров /14/, из которых следует, что повышенная чувствительность интенсивности ИК-поглощения алкилтиобензолов и алкилтиоэтанов к изменению структуры алкильного заместителя обусловлена стерическим ингибированием резонанса. Как показано в цитированной работе /14/, геометрические условия и требования 3d-орбитальной симметрии алкиларилсульфидов должны быть приняты такими, что стерическое ингибирование резонанса с разветвлением алкильного радикала будет нарастать быстрее, чем в ряду кислородных аналогов. Кроме того, если р- π -сопряжение в α, β -ненасыщенных сульфидах слабее, чем в эфирах, то это приводит к дальнейшему ослаблению фиксации р- π -копланарности в винилтиогруппе и делает сопряжение в ней еще более чувствительным к любым эффектам заместителей. Сопоставления ХС ^{13}C позволяют заключить, что р- π -сопряжение в ал-

* Этот вопрос будет детально рассмотрен в отдельной статье.

кжлвиниловых сульфидах примерно в 3 раза слабее, чем в кислородсодержащих аналогах^x.

Указанные закономерности находятся в согласии с ХС-¹H винильной группы и хорошо сопоставимы с ранее полученными нами данными по относительной основности этих двух сравниваемых серий /I5, I6/.

Таким образом, "повышенная трансмиссионная эффективность" серы по сравнению с кислородом может объясняться не только "сквозным" сопряжением, как это делается в работе /6/, но и иначе, а именно - понижением барьера вращения относительно S-C (винил) связи или даже уменьшением расстояния между заместителем и индикаторным центром (резонирующим ядром и т.п.).

Теперь становится понятным, почему лучшую корреляцию обеспечивают константы $E_s^O(CH_2R)$, а не $E_s^O(R)$. Поскольку вращение осуществляется по связи C-XR, то следует учитывать стерический вклад всего вращающегося фрагмента - XR, что приблизительно мы и делаем, используя стерические изостерные константы заместителя CH_2R .

Литература

1. M. Tribble, J. G. Traynham, in the book 'Advances in Linear Free Energy Relationships', Plenum Press, London-New York, 1972, p. 187.
2. G. E. Maciel, J. Phys. Chem., 69, 1947 (1965).
3. K. Hatada, K. Hagata, H. Yuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 3195 (1970).
4. T. Higashimura, S. Okamura, J. Morishima, T. Yonezawa, Polym. Lett., 7, 23 (1969).
5. T. Fueno, O. Kajimoto, K. Iizawa, M. Masago, Bull.

^x В значения ХС I^3C_p терминальной винильной группы вносит вклад еще определенный тип взаимодействия линейно связанный с рассматриваемым (подробно см. в следующем сообщении).

Chem. Soc. Japan, 46, 1418 (1973).

6. O. Kajimoto, M. Kobayashi, T. Fueno, *ibid.*, 46, 1422 (1973).

7. O. Kajimoto, M. Kobayashi, T. Fueno, *ibid.*, 46, 1425 (1973).

8. O. Kajimoto, M. Kobayashi, T. Fueno, *ibid.*, 46, 2316 (1973).

9. Д.А.Жданов, В.И.Минкин "Корреляционный анализ в орг. химии", Изд. Ростовского ун-та (1966).

10. И.В.Тальвик, В.А.Палым, Реакц. способн. орг. соедин., т. УШ, вып. 2 (28) (1971).

11. И.А.Коппель, Реакц. способн. орг. соедин., т.П, вып. 2 (4) (1965).

12. Б.И.Истомин, В.А.Палым, Реакц. способн. орг. соедин., т. IX, вып. 2 (32), 433 (1972); т. IX, вып. 4 (34), (1972).

13. Б.А. Трофимов, И.С.Емельянов, М.Е. Ясельман, А.С.Атавин, Б.В.Прокопьев, А.В.Гусаров, Г.Н. Ванишин, М.М.Овчинникова, Реакц. способн. орг. соедин., т.УІ, вып. 4 (22), 934 (1969).

14. A.R. Katritzky, R.F. Pinzelli, D. Topsom, Tetrahedron, 28, 3441 (1972).

15. Б.А.Трофимов, Н.И.Шергина, Э.И.Косицына, Е.П.Вялых, С.В.Амосова, Н.К.Гусарова, М.Г.Воронков, Реакц. способн. орг. соедин., т. X, вып. 3 (37), 757 (1973).

16. Б.А.Трофимов, Н.И.Шергина, С.Е.Коростова Э.И.Косицына, О.Н.Вылегжанин, Н.А.Недоля и М.Г.Воронков, Реакц. способн. орг. соедин., т. УШ, вып. 4 (30), 1060(1971).

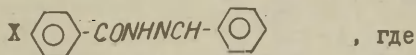
ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ГИДРОЛИЗА КАРБОГИДРАЗОНОВ.

Сообщение II

А.Б.Декельбаум, Б.В.Пассет

Ленинградский химико-фармацевтический институт
Ленинград, П-22, ул. проф. Попова д. 14

Поступило 12 июля 1974 г.

Изучена кинетика гидролиза карбогидразо-
нов формулы

$$X = \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{H}, \text{Cl}, \text{NO}_2$$

в интервале рН 1-14 и температур 10-50°C. Рассчитаны термодинамические параметры реакции. При рН ~ 3 происходит изменение лимитирующей стадии. В изученной реакционной серии выполняется изокинетическое соотношение с величиной $\beta = 302^\circ\text{K}$ при рН=1.15 и $\beta = 290^\circ\text{K}$ при рН= 4.01. Расчетные значения подтверждены экспериментально. Показано наличие инверсии влияния заместителя при „переходе “ β .

Продолжая исследование реакции гидролиза карбогидразонов, мы изучили влияние заместителей в гидразидной части молекулы на константу скорости их гидролиза в диапазоне рН 1-14. При рН= 1.15 и 4.01 кинетика гидролиза изучена в интервале температур 10-50°C.

Изучение кинетики гидролиза и обработка экспериментальных данных проводилась по описанной ранее методике¹. Результаты исследований представлены в таблице I. Значения рD в системах с D₂O рассчитывались по формуле $\text{pD} = \text{pH} + 0.42$. на рис. I представлена

Таблица I
Константы скорости и параметры активации*) реакции гидролиза
карбогидразонов формулы $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CONHNHC}_6\text{H}_5$

№	pH	X	K ₁₃	K ₂₅	K ₄₀	K ₅₀	ΔF^\ddagger ккал моль	ΔH^\ddagger ккал моль	ΔS^\ddagger кал моль·град
1	1.15	OH	0.04955	0.1648	0.8318	2.333	18.50	18.56	+0.20
2	"	OCH ₃	0.05333	0.1722	0.8035	1.986	18.48	17.44	-3.48
3	"	CH ₃	0.05888	0.1758	0.7852	1.879	18.47	16.71	-5.89
4	"	H	0.06950	0.1862	0.7161	1.622	18.43	15.95	-8.32
5	"	Cl	0.09183	0.2018	0.6223	1.297	18.38	12.58	-19.48
6	"	NO ₂	0.2095	0.2410	0.4898	0.7311	18.28	7.50	-36.16
1	4.01	OH		0.001750	0.004786	0.008790	21.20	11.75	-31.70
2	"	OCH ₃		0.001581	0.004169	0.007674	21.26	11.46	-32.85
3	"	CH ₃		0.001550	0.003758	0.006546	21.27	10.40	-36.46
4	"	H		0.001429	0.003170	0.004919	21.32	8.73	-42.23
5	"	Cl		0.001349	0.002344	0.003388	21.35	6.42	-50.08
6	"	NO ₂		0.001089	0.001259	0.001380	21.48	2.04	-65.05

*) Все термодинамические параметры рассчитаны для температуры 298°K по формулам.³

зависимость констант скорости псевдопервого порядка реакции гидролиза для крайних членов реакционной серии от pH. В щелочной среде константа скорости при pH=13 оказалась выше, чем при pH=10.

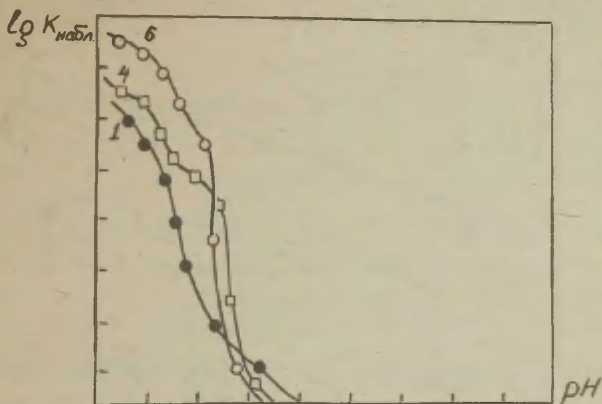
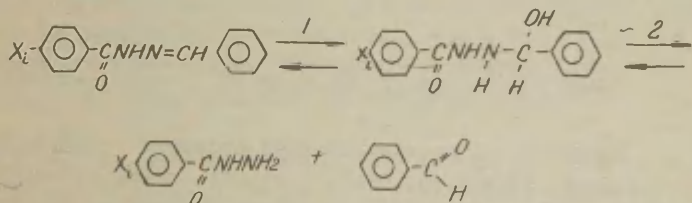


Рис. I Зависимость \lg констант скорости реакции гидролиза п-замещенных бензоилгидразонов бензальдегида от pH (нумерация заместителей соответствует табл. I).

Колоколообразная форма кривой зависимости констант скорости реакции от pH среды в ряде случаев ⁴⁻⁷ объясняется изменением лимитирующей стадии процесса.



Как видно из табл. I влияние заместителей на константу скорости гидролиза различно при разных значениях pH и температурах. Электроноакцепторные заместители ускоряют гидролиз в сильноокислой среде (см. рис.2) и замедляют в сла-

бокислой (см. рис.3), а также при высоких температурах в сньюнокислой среде.

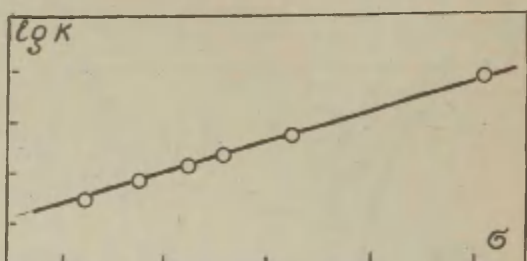


Рис.2 Зависимость $\lg K$ от σ при $\text{pH}=1.15$, $t=25^\circ\text{C}$

Корреляция осуществляется с помощью σ - констант Гаммета, следовательно на стадии, определяющей скорость реакции отсутствует стабилизация переходного состояния путем прямого полярного сопряжения.

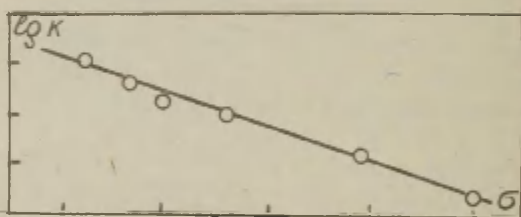


Рис.3 Зависимость $\lg K$ от σ при $\text{pH}=4.01$ $t=25^\circ\text{C}$

В случае, когда лимитирующей является стадия (I) - образование промежуточного соединения - скорость реакции должна зависеть от степени основности гидразона. Последняя тем больше, чем больше основность проявляет исходный гидразид. Если же лимитирующей является вторая стадия - стадия гидролиза - то, чем менее основен уходящий гидразид, тем легче он гидролизуется.

В таблице 2 приведены корреляционные параметры для

реакции гидролиза п-замещенных бензоилгидразонов бензальдегида. Анализ полученных данных свидетельствует о том, что влияние заместителей на константу скорости гидролиза подчиняется уравнению Гаммета во всем изученном интервале температур.

Таблица 2

Корреляционные параметры зависимости $\lg K_0 = \rho \sigma$ для реакции гидролиза

№	°C	pH	$\lg K_0$	ρ	r	S
1	13	1.15	-1.1549 ± 0.0031	$+0.4196 \pm 0.021$	0.998	0.013
2	25		-0.7290 ± 0.005	$+0.1439 \pm 0.020$	0.998	0.028
3	40		-0.1495 ± 0.007	-0.2087 ± 0.020	0.997	0.073
4	50		$+0.2020 \pm 0.027$	-0.4300 ± 0.014	0.998	0.013
5	25	4.01	-2.838 ± 0.005	-0.1679 ± 0.003	0.996	0.042
6	40		-2.508 ± 0.008	-0.5065 ± 0.021	0.999	0.008
7	50		-2.309 ± 0.005	-0.7106 ± 0.013	0.999	0.005

Как видно из табл. 2 при pH=1.15 при изменении температуры происходит инверсия влияния заместителя на константу скорости гидролиза.¹⁰ При pH=4.01 значение ρ увеличивается (по абсолютной величине) с увеличением температуры. Невысокое значение реакционной константы говорит как о низкой чувствительности скорости реакции к структурным изменениям в гидразидной части молекулы, так и о близости изокинетической температуры к температуре эксперимента, так как даже небольшие изменения температуры приводят к перемене знака ρ .

Гидролиз бензоилгидразона бензальдегида был изучен в D_2O/DCI и D_2O/CH_3COOD . Различия в зависимости скорости реакции от кислотности в воде и окиси дейтерия привели к изменению изотопного эффекта растворителя от 1.51 (pH/pD/ 1.45 до обратного изотопного эффекта 0.52 (pH/pD/4.10).^{8,9}

На рис. 4 представлена зависимость μ от обратной температуры для pH 1.15 (20°) и pH 4.01 (30°)

Температурная зависимость реакционной константы исследуемого процесса выражается уравнениями (2) и (3)

$$\rho = (6.9447 \pm 1.1810) + (-2.1265 \pm 0.3591) \times \frac{10^3}{T} \quad (2)$$

$r=0.999 \quad S=0.12$

$$\rho = (7.0099 \pm 0.5690) + (-2.0317 \pm 0.1769) \times \frac{10^3}{T} \quad (3)$$

$r=0.998 \quad S=0.104$

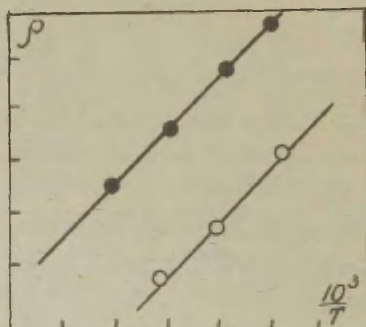


Рис. 4 Зависимость ρ от $1/T$

Таким образом, при $T=305^\circ\text{K}$ ($\text{pH}=1.15$) и $T=290^\circ\text{K}$ при $\text{pH}=4.01$ ρ обращается в 0, т. е. в изученной реакционной серии выполняется изокINETическое соотношение с величиной $\beta = 305^\circ\text{K}$ ($\text{pH}=1.15$) и $\beta = 290^\circ\text{K}$ ($\text{pH}=4.01$). К аналогичному выводу приводит рассмотрение зависимости $\lg K_T$ от $\lg K_{T_2}$ (см. рис. 5)

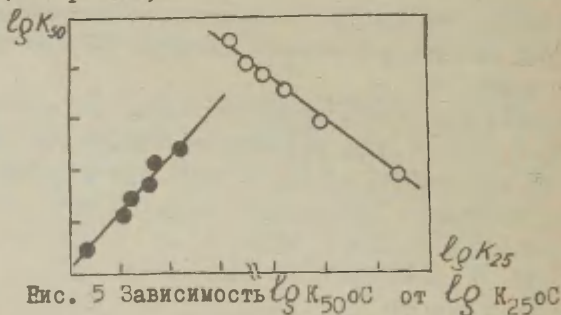


Рис. 5 Зависимость $\lg K_{50^\circ\text{C}}$ от $\lg K_{25^\circ\text{C}}$

$$\bullet\text{-pH}=1.15 \quad \text{в}=-2.993 \pm 0.064 \quad r=0.999 \quad S=0.009$$

$$\text{o-pH}=4.01 \quad \text{в}=4.133 \pm 0.315 \quad r=0.989 \quad S=0.05$$

Расчет по формуле:

$$\beta = \frac{T_1 T_2 (v-1)}{v T_2 - T_1} \quad \text{II, I2}$$

приводит к значениям $\beta = 304^\circ\text{K}$ (pH=1.15) и 291°K (pH=4.01), что хорошо согласуется со значениями β , полученными из температурной зависимости ρ . Высокие коэффициенты корреляционной зависимости свидетельствуют о хорошем выполнении изокINETического соотношения.

Л и т е р а т у р а

- I. А.Б.Декедьбаум, Б.В.Пассет, Г.Ф.Федоров, Реакц. способн. орг. соед. 1973, т10, №3(37), 637.
2. P.K.Glaszoe, F.A.Long, *J. Phys. Chem.* 1960, 64, 188
3. К.Лейдлер. Кинетика органических реакций. ИЛ., М., 1964
4. K Koehler, W. Sandstrom, E. H. Cordes, *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 2413.
5. W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81, 475.
6. E. H. Cordes, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. S.* 1962, 84, 4319.
7. E. Hoffmann, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1971, 36, 4057.
8. W. P. Jencks, J. Carriuolo, *J. Am. Chem. Soc.* 1961, 83, 1743.
9. L. Steffa, E. R. Torntor, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 6149.
10. W. M. Schubart, R. G. Hinton, *J. Chem. Soc.* 1960, 82, 6188.
- II. O. Exner, *Nature* 1964, 201, 488.
12. O. Exner, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1964, 29, 1094.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ДИГИДРО-
ПИРИДИНОВ ТРИФЕНИЛВЕРДАЗИЛЬНЫМИ СОЛЯМИ

О.М.Полумбрик, Е.И.Заика

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности

УССР, Киев-68, пр.Палладина, 46

Поступило 29 июля 1974 г.

Спектроскопически изучена кинетика реакции дегидрирования 1,4-дигидропиридинов (ДП) солями трифенилвердазильных радикалов (RN^+X^-) в CH_3CN . Скорость реакции описывается бимолекулярным кинетическим уравнением $v = k_2(RN^+)(ДП)$ и сильно зависит от структуры ДП. Изучено влияние заместителя в соли и ДП на скорость реакции. Величины $\lg K$ хорошо коррелируют с G -константами Гаммета и $E_{1/2}$ окисления ДП и восстановления солей в CH_3CN . Сделан вывод, что в лимитирующей стадии реакции происходит перенос водорода с молекулы ДП на соль RN^+X^- в результате образования комплекса с переносом заряда.

1,4-Дигидропиридины (ДП) являются аналогами важнейших биологически активных соединений – кофермента NAD (никотинамидадениндинуклеотид) и дигидрокофермента NADH. Они обладают ярко выраженными электроно- и водорододонорными свойствами и в биохимических процессах окисления-восстановления являются переносчиками водорода¹. ДП являются также эффективными антиоксидантами². Механизм реакций с участием 1,4-дигидропиридинов является предметом постоянных исследований³⁻⁵. При дегидрировании N-бензил-1,4-дигидроникотинамида (БДН) и 2,6-диметил-3,5-дикарбазтокси-1,4-дигидропиридина (эфир Ганча, ЭГ) солями трифенилвердазильных радикалов (RN^+X^-) показано⁶, что скорость этих реакций описывается бимолекулярным кинетическим уравнением $v = k_2(RN^+)(ДП)$ и мало

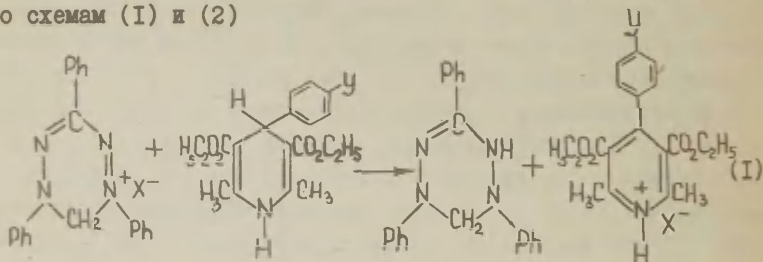
зависит от природы растворителя. Продолжая исследования по механизму дегидрирования ДП солями трифенилвердазилов⁷, мы изучили кинетику реакции RN^+X^- ($X = Br, C(NO_2)_3$) с 2,6-диметил-3,5-дикарбоксил-(4-п-У-фенил)-1,4-дигидропиридинами (У-Ph-ЭГ, У = H, CH_3 , OCH_3 , Cl, NO_2) и 2,4,6-триметил-3,5-дикарбоксил-1,4-дигидропиридином (CH_3 -ЭГ) в ацетонитриле. Изучено также влияние заместителя в п-положении С-фенильного и N-фенильного кольца тринитрометановых солей трифенилвердазила на кинетику реакции с CH_3 -ЭГ.

Экспериментальная часть

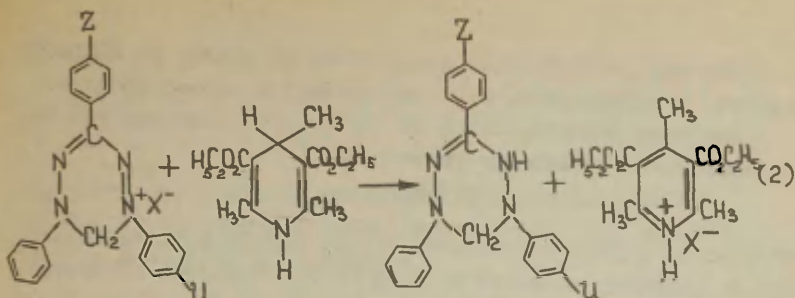
1,4-Дигидропиридины (ЭГ, CH_3 -ЭГ, У-Ph-ЭГ) синтезированы согласно^{8,9}. Замещенные в п-положении С-фенильного кольца тринитрометановые соли ($Z-RN^+X^-$, $Z = NO_2, Cl, H, CH_3, OCH_3$) получали как в работе.¹⁰ Параметоксизамещенную в N-фенильном кольце тринитрометановую соль получали синтезом соответствующего трифенилвердазильного радикала и тетранитрометана, т.пл. 127-128°, ($\lambda_{\text{макс}} = 573 \text{ нм}$, $\epsilon = 4,16$). Кинетические опыты проводили в термостатируемой кювете спектрофотометра СФ-4, наблюдая за ходом реакции на $\lambda = 535-575 \text{ нм}$ ($\lambda_{\text{макс}} Z-RN^+X^-$), где изученные ДП и продукты реакции практически не поглощают. CH_3CN использовали тщательно очищенный.

Обсуждение результатов

Окисление 1,4-дигидропиридинов RN^+X^- протекает согласно схемам (1) и (2)



где У = H, CH_3 , OCH_3 , Cl, NO_2 , а X = Br, $C(NO_2)_3$



где $Z = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{Cl}, \text{NO}_2$, а $\text{U} = \text{H}, \text{OCH}_3$.
 Образование лейковердазила (RNH) доказали обратимым превращением в радикал (под действием KOH^{II}), четвертичные соли пиридинов идентифицировали хроматографически II .

На рис. I представлены кинетические опыты окисления $\text{OCH}_3\text{-Ph-ЭГ}$ $\text{RN}^+\text{C}(\text{NO}_2)_3$ и RN^+Br^- , из которых видно, что параллельные опыты хорошо совпадают (оп. I и 2), природа аниона соли не влияет на скорость реакции (оп. I-3 и 4).

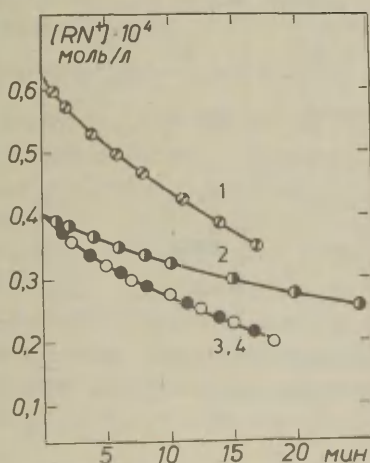


Рис. I Кинетика дегидрирования $\text{OCH}_3\text{-Ph-ЭГ}$ RN^+X^- в CH_3CN при 20° . Концентрации реагентов: 1, 2 - $\text{RN}^+\text{C}(\text{NO}_2)_3$ 0,40, $\text{OCH}_3\text{-Ph-ЭГ}$ 58,6; 3 - $\text{RN}^+\text{C}(\text{NO}_2)_3$ 0,40, $\text{OCH}_3\text{-Ph-ЭГ}$ 29,3 4 - RN^+Br^- 0,62, $\text{OCH}_3\text{-Ph-ЭГ}$ 90,7, $\times 10^4$ моль/л.

Тот факт, что природа противоиона не влияет на скорость реакции, говорит о том, что соль полностью диссоциирована.

Скорость дегидрирования ДП RN^+X^- хорошо описывается бимолекулярным кинетическим уравнением

$$v = k_2 (RN^+)(DP) \quad (3)$$

Значения k_2 хорошо сохраняются в ходе опытов и удовлетворительно совпадают в опытах с различными начальными концентрациями реагентов.

Кинетические параметры изученных реакций представлены в табл. I, здесь же даны потенциалы электрохимического окисления ДП на графитовом электроде в CH_3CN .¹²

Таблица I

Кинетические данные окисления 2,6-диметил-3,5-дикарбонил-(4-п-У-фенил)-1,4-дигидропиридина $RN^+C(NO_2)_3$ в CH_3CN *

Y	$10^3 k_2$, л/моль сек			E ккал/моль	$-\Delta S^\ddagger$ э.е.	$E_{1/2}$ В
	20°	30°	40°			
OCH ₃	106±5	163±7	250±20	7.7	38.7	1.00
CH ₃	61±3	96±6	149±7	8.2	38.1	1.07
H	37±2	60±5	94±3	8.6	37.6	1.02
Cl	25±2	44±4	69±2	9.4	35.8	1.06
NO ₂	4.9±0.4	9.2±0.7	17.2±1	11.6	31.5	1.24

*) Приведены среднеарифметические значения констант (из 3-5 опытов) со среднеквадратичной ошибкой. Ошибка в E ±0.5 ккал/моль, в ΔS^\ddagger ±2 э.е.

Данные табл. I показывают, что скорость реакции (I) зависит от природы заместителя в фенильном кольце ДП. При переходе от NO_2 -Ph-3Г к OCH_3 -Ph-3Г скорость реакции увеличивается в 22 раза (20°). Величины $\lg k$ превосходно коррелируют с σ -константами заместителей Гаммета:

$$20^{\circ} \lg k/k_0 = -1.216, r = 0.995, S_0 = 0.050 \quad (4)$$

$$30^{\circ} \lg k/k_0 = -1.126, r = 0.992, S_0 = 0.053 \quad (5)$$

$$40^{\circ} \lg k/k_0 = -1.046, r = 0.991, S_0 = 0.055 \quad (6)$$

Константы скорости для замещенных У-Ph-ЭГ (исключая CH₃-Ph-ЭГ) удовлетворительно коррелируют с E_{1/2} электрохимического окисления ДП в CH₃CN:

$\lg k/k_0 = -4.82 (E_{1/2}^x - E_{1/2}^o)$, $r = 0.953$, $S_0 = 0.072$ (7), где E_{1/2}^x - относится к замещенным ДП, а E_{1/2}^o - к незамещенному ДП. С учетом CH₃-Ph-ЭГ уравнение Димрота ¹³ (7) имеет вид:

$\lg k/k_0 = -4.89 (E_{1/2}^x - E_{1/2}^o)$, $r = 0.917$, $S_0 = 0.093$ (8). Низкое значение коэффициента корреляции в (8) связано с некорректностью определения E_{1/2} для CH₃-Ph-ЭГ в ¹², как мы полагаем.

Из данных табл. I видно, что энергия активации реакции линейно возрастает с увеличением значения ΔS[‡] (компенсационный эффект)

$$E = 523 \Delta S^{\ddagger} + 28.1, r = 0.997, S_0 = 0.045 \quad (9)$$

Изокинетическая температура равна 523°K, т.е. гораздо выше использованного температурного интервала.

Отрицательное значение ρ в уравнениях Гаммета (4-6) и α в уравнениях Димрота (7 и 8) свидетельствуют о том, что реакции способствует увеличение электронной плотности на реакционном центре, т.е. ДП являются донорами электрона. Значение ρ = -1.21 (20°) говорит о значительной чувствительности реакции к влиянию заместителей. Соблюдение уравнений Гаммета и Димрота, наличие компенсационного эффекта указывают на один механизм реакции для всех замещенных У-Ph-ЭГ ¹⁴.

При переходе от У-Ph-ЭГ к CH₃-ЭГ скорость реакции сильно возрастает. В табл. 2 представлены данные по кинетике реакции замещенных тринитрометановых солей трифенилвердазила с CH₃-ЭГ.

Таблица 2

Кинетические данные дегидрирования 2,4,6-триметил-3,5-дикарбэтокси-1,4-дигидропиридина замещенными трифенилвердазильными солями в CH_3CN при 25°

Z	k_2 , л/моль сек	$E_{1/2}$, в
CH_3O	1.24 ± 0.03	0.145
CH_3	1.34 ± 0.06	0.150
H	1.60 ± 0.04	0.180
Cl	2.14 ± 0.11	0.205
NO_2	3.56 ± 0.06	0.250
CH_3O^*	0.58 ± 0.05	-

*) Заместитель в пара-положении N-фенильного кольца.

Скорость реакции мало зависит от природы заместителя в C-фенильном кольце соли. При переходе от $\text{NO}_2\text{-RN}^+\text{K}$ $\text{OCH}_3\text{-RN}^+$ k_2 увеличивается всего в 2.9 раза. Заместитель в N-фенильном кольце соли сильнее влияет на скорость реакции, чем в C-фенильном кольце (при переходе от H- к $\text{OCH}_3\text{-}$ в первом случае k_2 снижается в 2.1 раза, тогда как во втором - в 1.3 раза). Величины $\lg k$ превосходно коррелируют с σ -константами заместителей Гаммета

$$\lg k/k_0 = 0.45\sigma, \quad r = 0.998, \quad S_0 = 0.006 \quad (\text{I0})$$

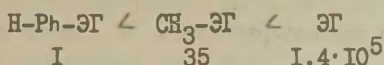
и потенциалами электрохимического восстановления солей в CH_3CN ¹⁵

$$\lg k/k_0 = 4.27 (E_{1/2}^x - E_{1/2}^0), \quad r = 0.993, \quad S_0 = 0.010 \quad (\text{II})$$

Положительное значение ρ в уравнении Гаммета (I0) и α в уравнении Димрота (II) свидетельствуют о том, что реакция способствует уменьшению электронной плотности на реакционном центре соли.

Сравнение данных табл. I и 2 и работы ⁷ показывает, что скорость дегидрирования 1,4-дигидропиридинов существенно

зависит от природы заместителя в 4 положении ДП. При переходе от ЭГ к Н-Ph-ЭГ скорость реакции с $RN^+C(NO_2)_3$ изменяется более, чем в 10^5 раз



Как следует из табл.3, при переходе от ЭГ к $\text{CH}_3\text{-ЭГ}$ изменение скорости связано, в основном, с энергетическими факторами (Е возрастает в 2 раза), при переходе от $\text{CH}_3\text{-ЭГ}$ к Н-Ph-ЭГ энергия активации не изменяется, различия в скорости обусловлены повышением пространственных требований для Н-Ph-ЭГ в переходном состоянии реакции.

Таблица 3

Сравнение кинетических параметров реакции $RN^+C(NO_2)_3$ с ДП

ДП	k_2 (20°) л/моль сек	Е ккал/моль	$-\Delta S^\ddagger$ э.е.
ЭГ	$(5 \pm 0.6) \cdot 10^3$	4.3	29
$\text{CH}_3\text{-ЭГ}$	1.3 ± 0.03	8.6	31
Н-Ph-ЭГ	0.037 ± 0.002	8.6	38

Известно ⁴, что 1,4-дигидропиридины легко образуют комплексы с переносом заряда и легко взаимодействуют с реагентами, которые являются акцепторами только одного электрона. Мы полагаем, что на первой стадии реакции дегидрирования образуется комплекс с переносом заряда между π -электронными системами ДП и RN^+X^- . По-видимому, комплекс имеет строение типа "сэндвич", поскольку для ДП показано ⁵, что они имеют плоскую структуру, а копланарность для трифенилвердазилов увеличивается в ряду ¹⁶ $RN^+ < RN^+ < RN^+$. Плоское строение реагентов обеспечивает максимальное перекрытие π -орбиталей. С этим предположением согласуются данные ΔS^\ddagger в табл.3. Действительно, для $\text{CH}_3\text{-ЭГ}$ ΔS^\ddagger незначительно снижается (эффект гиперконъюгации), а для Н-Ph-ЭГ, в котором фенильное кольцо некопланарно остову ДП ¹⁷, пространственные требования зна-

чительно возрастают. Степень переноса заряда в комплексе, по-видимому, может быть большой, поскольку RN^+X^- - сильные акцепторы электрона, а ДП - доноры. Простые вычисления показывают, что реакция $ДП + RN^+ \longrightarrow ДП^+ + RN$ термодинамически вероятна^{*}. Важную роль в реакции играет устойчивость промежуточно образующихся катион-радикалов ДП, которая возрастает в ряду $ЭГ < CH_3-ЭГ \leq Y-Ph-ЭГ$, симбатном изменении энергии активации реакции. В лимитирующей стадии реакции происходит, по-видимому, перенос атома водорода.

*) Поскольку потенциал электрохимического окисления $H-Ph-ЭГ$ равен 1.02 в., а восстановления соли 0.18 в., для протекания этой реакции необходимо не более 0.84 в. или 19.4 ккал/моль без учета кулоновских и специфических взаимодействий.

Литература

1. Э.Косовер. Молекулярная биохимия, изд. "Мир", М., 1964.
2. Г.Д.Тирзит, Г.Я.Дубур, Химия гетероц.соед., 1972, 133.
3. F.H.Westheimer, Advan.Enzymol., 24, 469 (1962).
4. Э.М.Косовер в кн.Новые проблемы физической органической химии, изд. "Мир", М., 36 (1969).
5. U.Bisner, J.Kuthan, Chem.Rev., 72, 1 (1972).
6. О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, О.М.Гришин, ДАН УРСР, 1969Б, 812.
7. О.М.Полумбрик, Е.И.Зайка, Г.Ф.Дворко, ЖОрХ, 10, №9 (1974).
8. R.Schiff, J.Puliti, Ber., 16, 1607 (1883).
9. S.Checchi, Gazz.chim.ital., 89, 2151 (1959).
10. А.Г.Сидякин, О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, Реакц.спос.орг.соед., 10, 911 (1973).
11. О.М.Полумбрик, канд.дисс., ИОХ АН УССР, Киев, 1969.
12. Я.П.Страднынь, Г.Я.Дубур, Ю.И.Бейлис, Я.Р.Улдрикус, А.Ф.Короткова, Химия гетероц.соед., 1972, 84.
13. O.Dimroth, Angew.Chem., 46, 571 (1933).
14. В.А.Пальм. Основы количественной теории органических реакций, изд. "Химия", Л., 254 (1967).
15. О.М.Полумбрик, Н.Г.Василькевич, В.А.Кузнецов, Реакц.спос.орг.соед., 10, 981 (1973).
16. О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, Н.Г.Василькевич, В.А.Кузнецов, ТЭХ, 9, 375 (1973).
17. J.A.Berson, E.Brown, J.Am.Chem.Soc., 77, 450 (1955).

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ВЗАМОДЕЙСТВИЙ В ДИ- И ТРИ-ЗАМЕЩЕННЫХ МЕТАНАХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Н.Н.Зацепина, Н.С.Колодина, И.Ф.Туницын

Государственный институт прикладной химии, Ленинград
Поступило 5 августа 1974 г.

Изучена зависимость частот (ν) и интенсивностей (A) валентных СН-колебаний в ИК-спектрах ди- и три-замещенных метанов от электронной природы заместителей. В серии дизамещенных метанов величины $A_{\text{СН}}$ и $\nu_{\text{СН}}$ коррелируются суммой ϵ_n^0 -постоянных (при $\epsilon_n^0 \leq 0,6$). Параметры корреляционных соотношений близки к полученным ранее для монозамещенных соединений. В интервале $\epsilon_n^0 = 0,6 \div 1,0$ зависимости $A_{\text{СН}} - \epsilon_n^0$ и $\nu_{\text{СН}} - \epsilon_n^0$ постепенно меняют свой наклон на противоположный. Ход изменения интенсивности СН-полосы в серии три-замещенных метанов также описывается кривой, имеющей явно выраженный минимум.

Наблюдаемые изменения $A_{\text{СН}}$ интерпретированы на основании формализма валентно-оптической теории интенсивности полос СН-колебаний в ИК-спектрах.

В предыдущем сообщении /1/ были исследованы ИК-спектры монозамещенных метанов в области валентных СН-колебаний метильной группы и установлены зависимости частот (ν) и интенсивности ($A_{\text{СН}}$) полос от электронных свойств заместителей. Настоящая работа является продолжением этого исследования применительно к серии ди- и тризамещенных метанов.

Чтобы свести к минимуму роль специфических межмолекулярных взаимодействий, которые, как известно, особенно существенно сказываются на интенсивности полос /2,3/, все измерения выполнены в инертном растворителе - четыреххлористом углероде. ИК-спектры получены на спектрометре ИКС-14. Методически работа проведена при условиях, описанных в предыдущем сообщении /1/.

Результаты измерений ν_{CH} и A_{CH} суммированы в табл. 1 и 2. В большинстве случаев отнесения частот метиленовой и метиновой групп замещенных метанов даны в соответствии с многочисленными исследованиями ИК-спектров этих соединений /2-12/. Лишь для веществ № 3, 4, 14 в табл. 1 и № 8 в табл. 2, ИК-спектры которых измерены впервые и пока однозначно не интерпретированы, принятое нами отнесение полос является предположительным.

В ИК-спектрах ряда соединений исследуемые полосы частично перекрывались. В таких случаях при измерениях соответствующих коэффициентов поглощения производилось графическое разделение контуров полос, что несколько снижало точность полученных результатов. Дополнительное затруднение при изучении поведения характеристической полосы $\nu_{\text{CH}}^{\text{в}}$ вызывалось тем обстоятельством, что в спектрах некоторых соединений вследствие близости удвоенной частоты деформационного колебания δ_{CH} к частоте валентного CH -колебания $\nu_{\text{CH}}^{\text{в}}$ и их одинаковой симметрии возникают благоприятные условия для резонанса Ферми и связанного с ним смещения частот и перераспределения их интенсивности /5/. Еще одна трудность вызвана тем, что при измерениях ИК-спектров симметричных дизамещенных этанов мы имели дело со смесью конформеров, состав которой неизвестен. Хотя отмеченные осложнения спектральной картины обуславливают собой некоторые различия между измеренными и "истинными" значениями ν_{CH} и A_{CH} , эти различия по порядку величины, как правило, меньше, чем изменения ν_{CH} и A_{CH} , вызванные электронными факторами.

Обсуждение результатов.

Дизамещенные метаны.

Интенсивности. Как видно из рис. 1а поведение интенсивности полосы симметричного CH -колебания метиленовой группы в серии дизамещенных метанов в значительной степени аналогично наблюдавшемуся ранее /1/ для метильной группы в монозамещенных соединениях. Ход изменения $A_{\text{CH}}^{\text{в}}$ метиленовой группы коррелируется $\epsilon_{\text{C}}^{\text{O}}$ -постоянными замес-

Таблица 1

Частоты и интенсивности валентных СН-колебаний¹⁾
метиленовой группы в дизамещенных метанах

№ п/п	Соединение	ν_{CH}	ϵ_{OH}	$\sqrt{A_{\text{CH}}}$	$\sqrt{A_{\text{СУМ}}}$ CH	$\sum \epsilon_n^\circ$
1	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	2855(с) 2930(ас)	42,0 51,0	34,6 39,6	51,0	-0,53
2	$\text{OH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	2880(с) 2945(ас)	19,5 23,0	23,0 26,0	33,0	-0,14
3	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}_2$	2895(с) 2916 2950(ас) 2975(ас)	22,0 24,0 18,7 29,0	26,8 - -	-	0,04
4	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{CH}_2$	2920(с) 2975 3007(ас) 3020	12,9 - 14,2 17,9	22,0 - 12,3	29,0	0,2
5	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2940(с) 2990(ас)	13,7 5,2	20,4 12,0	24,5	0,39
6	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	2960(с) 2975 3030(ас)	12,5 11,7 1,8	17,8 - 5,5	18,7	0,38
7	CH_2Cl_2	2987(с) 3054(ас)	- 2,3	12,2 7,3	14,0	0,54
8	CH_2Br_2	2990(с) 3068(ас)	1,5 7,9	7,1 15,4	16,8	0,52
9	CH_2I_2	2985(с) 3065(ас)	0,9 11,4	5,8 19,0	20,0	0,60
10	$\text{ClCH}_2\text{COOCCl}_3$	2955(с) 3003(ас)	9,5 2,0	16,3 7,0	17,8	0,73
11	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$	2975(с) 3040(ас)	7,2 6,7	12,0 13,0	17,5	0,83
12	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CCl}_3$	2962(с) 3005(ас)	4,1 5,7	10,5 13,5	15,9	0,85
13	$(\text{CN})_2\text{CH}_2$	2928(с) 2958(ас)	16,3 38,6	17,6 27,0	31,4	1,3
14	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)\text{CH}_2$	2926(с) 2983(ас)	31,6 22,4	20,0 18,0	26,8	1,38
15	$\text{NO}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	2938 2975 3032(ас)	(с) - 18,0	15,3 12,2 17,0	12,0 19,0	1,23
16	$\text{NO}_2\text{CH}_2\text{Br}$	2920 2988(с) 3040 3060(ас)	7,6 4,0 4,4 8,2	17,9 11,8 20,7	29,6	0,94

1) ν_{CH} выражены в см^{-1} , A_{CH} - в $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-2}$.

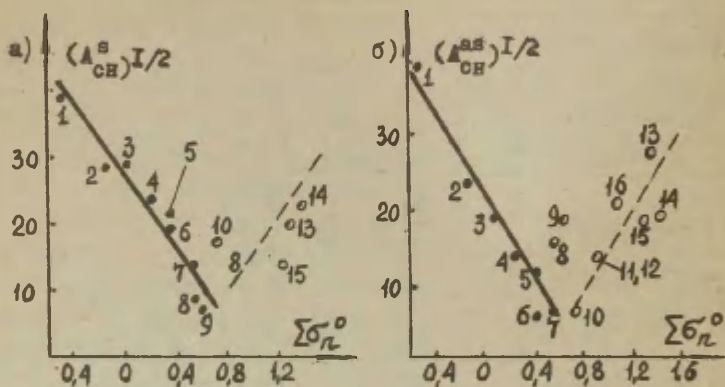


Рис.1. Зависимость A_{CH}^S и A_{CH}^{SS} от σ_n^0 -постоянных заместителей.

Нумерация точек соответствует табл.1. \circ -Соединения, не включенные в корреляционную обработку.

тителей при значениях $\sigma_n^0 < 0,6$

$$(A_{CH}^S)^{1/2}_{CH_2X} = 23,9 - 22,7 \Sigma \sigma_n^0 \quad (n=9, r=0,909) \quad (1)$$

с близким совпадением начальной точки и угла наклона прямой с соответствующими параметрами прямой для метильных производных /1/

$$(A_{CH}^S)^{1/2}_{CH_3X} = 24,7 - 26,4 \sigma_n^0 \quad (2)$$

При совместной корреляционной обработке данных для моно- и дизамещенных метанов зависимость $A_{CH} - \sigma_n^0$ принимает вид:

$$(A_{CH}^S)^{1/2} = 24,6 - 24,4 \Sigma \sigma_n^0 \quad (n=28, r=0,926) \quad (3)$$

Отметим, что использование распространенного в литературе подхода /11,13-15/, при котором описание интенсивности СН-колебаний производится с помощью индукционных пос-

Таблица 2

Частота и интенсивность валентного СН-колебания
метиновой группы в тризамещенных метанах

F/F	Соединение	ν_{CH}	ϵ_{CH}	$\sqrt{A_{\text{CH}}}$	$\Sigma \epsilon_n^0$	$\Sigma \epsilon_y$	$\partial\mu/\partial q$
1	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{CH}$	$\frac{2955}{2925}$ 2900	$\frac{27,0}{63,5}$	58,5	0,06	1,07	-
2	CHP_3	3040	22,0	28,0	0,51	1,56	-
3	$\text{CHC}\ell_3$	3022	7,2	14,3	0,81	1,41	0,28
4	CHBz_3	3030	12,5	20,4	0,78	1,35	0,47
5	CHJ_3	3011	24,0	24,0	0,90	1,14	0,57
6	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{H}$	$\frac{3000}{2990}$	$\frac{6,2}{4,7}$	16,1	1,62	1,5	-
7	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{H}$	$\frac{3003}{2977}$	$\frac{6,7}{4,3}$	14,8	1,62	1,5	-
8	$\text{CF}_2\text{C}\ell-\text{CF}_2\text{C}\ell-$ $-(\text{CF}_2)_2-\text{CFH}-\text{CF}_2\text{J}$	$\frac{2960}{2985}$ 3005	$\frac{27,0}{41,5}$ 17,4	14,3	1,23	1,4	-
9	$\text{CH}(\text{WO}_2)_3$	3032	140,0	54,0	2,4	1,89	0,88

1) Взято из /2/.

тоянных, заметно ухудшает качество корреляций. Последнее подтверждает сделанное ранее /1,16/ заключение о влиянии на спектроскопические параметры полос СН-колебаний замещенных метанов, по крайней мере, двух эффектов - индукционного и гиперконъюгационного.

Характерная особенность зависимости $(A_{\text{CH}}^{\text{B}})^{1/2}$ от электронного влияния заместителей в серии дизамещенных метанов состоит в том, что при переходе к соединениям с сильными электроноакцепторами ($\epsilon_n^0 \approx 0,6 \div 1,0$) кривая $A_{\text{CH}}^{\text{B}} - \epsilon_n^0$ постепенно меняет свой наклон на противоположный. Это означает изменение общего характера влияния заместителей на величину A_{CH}^{B} : на левой ветви электроноакцепторы понижают интенсивность, а на правой - повышают ее.

Аналогичный вид зависимости интенсивности СН-колебаний от электронного строения заместителей неоднократно отмечался в литературе применительно к органическим соединениям разных классов /2,11,17-21/ и качественно связывался с изменением знака производной дипольного момента по координате растяжения связи СН и самого дипольного момента СН-связи. Более адекватная интерпретация наблюдаемого хода кривой $A_{\text{СН}} - \epsilon_n^0$ может быть дана на основе формализма валентно-оптической теории /22,23/.

Как известно, интенсивность колебательной полосы определяется квадратом производной дипольного момента молекулы по соответствующей нормальной координате $\partial \mu / \partial q_i$. Согласно /22/ при переходе к естественным координатам величина $\partial \mu / \partial q_i$ может быть выражена в явном виде через электрооптические параметры и формы колебаний. В первом приближении теории для колебания заданной формы -симметричного валентного СН-колебания - изменения абсолютной интенсивности полосы передаются следующими выражениями:

в монозамещенных метанах

$$\chi_{\text{СН}_3\text{X}} = \frac{\sqrt{3}}{3} \left[\left(\frac{\partial \mu_{\text{СН}}}{\partial q} + 2 \frac{\partial \mu_{\text{СН}}}{\partial q'} \right) - 3 \frac{\partial \mu_{\text{Х}}}{\partial q} \right], \quad (4a)$$

в симметричных дизамещенных метанах

$$\chi_{\text{СН}_2\text{X}_2} = \frac{\sqrt{6}}{3} \left[\left(\frac{\partial \mu_{\text{СН}}}{\partial q} + \frac{\partial \mu_{\text{СН}}}{\partial q'} \right) - 2 \frac{\partial \mu_{\text{Х}}}{\partial q} \right] \quad (4б)$$

здесь $\mu_{\text{СН}}$ и $\mu_{\text{Х}}$ - дипольные моменты СН-связи и связи С-Х, соответственно; $\partial \mu_{\text{СН}} / \partial q$ - производная дипольного момента СН-связи по ее длине, $\partial \mu_{\text{СН}} / \partial q'$ - аналогичная производная по длине соседней СН-связи. Соотношение между вкладом, вносимым первым и вторым членами, в правой части выражений (4a) и (4б) определяет степень взаимодействия СН_3 - или СН_2 -группы с одним или двумя заместителями Х.

Расчет хлорированных метанов, проведенный в рамках первого приближения валентно-оптической теории /24/, подтверждает предположение о доминирующем вкладе про-

изводной $\mu_{CH}/\partial q$ в изменении интенсивности и о постепенном уменьшении величины этой производной, а также дипольного момента CH -связи по мере усиления электроноакцепторного влияния заместителей (табл.3).

Таблица 3

Дипольные моменты CH -связи и их производные по естественным координатам в хлорированных метанах /24/

Параметр	CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$
μ_{CH}	0,95	0,59	0,13	0,09
$\partial \mu_{CH} / \partial q_{CH}$	0,54	9,34	0,10	-0,06
$\partial \mu_{CH} / \partial q'_{CH}$	0	0	0	0
$\partial \mu_{CH} / \partial q_{CH}$	-0,28	-0,28	-0,28	-0,28

Из приведенных в табл.3 данных следует, что электрические поля рассматриваемых молекул характеризуются весьма малыми коэффициентами взаимодействия смежных CH -связей; производная $\partial \mu_{CH} / \partial q_{CH}$ сохраняет постоянное значение. В более широких рядах замещенных метанов производная $\partial \mu_{CH} / \partial q$ претерпевает аналогичное изменение (см. табл.2 и 4). Однако в этом случае вследствие непостоянства перекрестных производных необходимо рассматривать всю совокупность членов, определяющих в соответствии с (4а) и (4б) абсолютную интенсивность ИК-полосы.

В пользу сделанного заключения свидетельствуют результаты расчета параметра Y (табл.4), согласно которым ход изменения этой величины в ряду монозамещенных метанов (для последних имеется наиболее развитый набор электрооптических постоянных) является однотипным с рассмотренной выше зависимостью для экспериментальных значений A_{CH}^0 . Иллюстрируемая рис.2 зависимость $Y^0 - \epsilon_n^0$ отвечает левой ветви кривой рис.1а^х).

х) Наличие межмолекулярных взаимодействий в растворе CCl_4 приводит к изменению величин производных $\partial \mu / \partial q, \partial \mu / \partial q', \partial \mu / \partial q''$ по сравнению с рассчитанными для газовой фазы /3,6/, что выражается в изменениях интенсивности соответствующих полос, однако общая форма зависимости при этом сохраняется.

Таблица 4

Электрооптические постоянные CH_3 - и CH_2 -групп
моно- и дизамещенных метанов.

№/№	Соединение	$\pm \gamma$		$\pm \Delta\mu_{\text{CH}}/\text{дд}$	Ссылка
		сим	асим		
1	CH_3NH_2	1,8	0,88	1,2	/25/
2	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	1,36	0,43	0,74	/26/
3	CH_3OH	0,73	0,43	0,53	/31/
4	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	0,65 ^{x)}	0,15 ^{x)} 0,15 ^{x)}	0,26 ^{x)}	/25/ /27/
5	CH_3Cl	1,11	0,32 0,27	0,06	/30/ /28/
6	CH_3Bz	1,05	0,23 0,18	—	/30/ /28/
7	CH_3F	—	0,57	—	/28/
8	CH_3I	0,87	0,15 0,12	—	/30/ /28/
9	CH_3CN	0,24	0,32	—	/29/
10	CH_3CHO	—	0,15	—	/29/
11	$(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$	0,86	0,38	—	/33/
12	$\text{CH}_3\text{GeCCl}_3$	0,41	0,11	—	/33/
13	CH_3SiCl_3	—	0,19	—	/34/
14	CH_2Cl_2	—	0,18	—	/28/
15	CH_2Bz_2	—	0,09	—	/28/
16	CH_2I_2	—	0,20	—	/28/
17	$(\text{OH-CH}_2)_2$	—	0,43	—	/31/

x) Отнесено на одну метильную группу

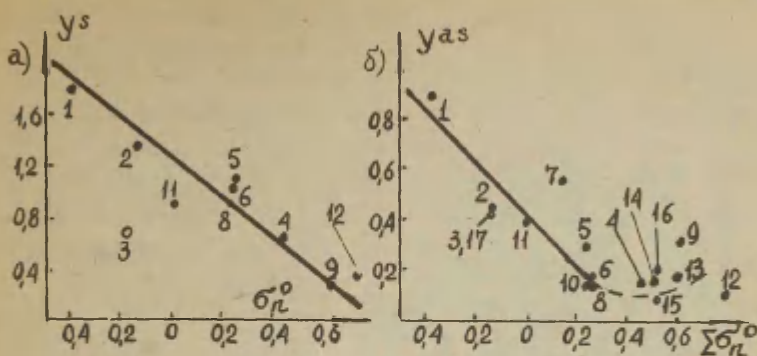


Рис.2 Ход изменения электрооптических постоянных
а) для симметричного СН-колебания метильной группы в монозамещенных метанах.
б) для антисимметричного СН-колебания метильной и метиленовой группы в моно- и дизамещенных метанах.
Нумерация точек соответствует табл.4.

Недостаток расчетных данных не позволяет в настоящее время последовательно проследить ход изменения параметра Y в ряду дизамещенных метанов, однако, уже опираясь на общий вид выражения (4б), можно интерпретировать экспериментально наблюдаемый на рис.1а минимум в изменении величины A_{CH}^s как результат более интенсивных электронных взаимодействий между CH_2 -группой и двумя заместителями X .

Как видно из данных табл.1 и рис.1б, общая картина электронных влияний на интенсивность полосы антисимметричного валентного СН-колебания в дизамещенных метанах аналогична рассмотренной выше для величины A_{CH}^s . Уравнение (5), которым можно аппроксимировать ход изменения A_{CH}^{as} на левой ветви кривой рис.1б, имеет вид:

$$(A_{CH}^{as})^{1/2}_{CH_2XY} = 22,4 - 28,2 \sum \sigma_n^0 \quad (5)$$

$$(n=7; z=0,956)$$

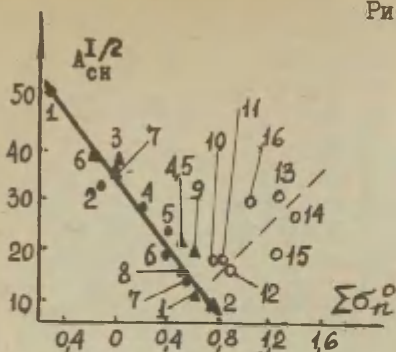


Рис.3.Ход изменения суммарной интенсивности СН-полос.

Нумерация точек соответствует табл.1 и 5.
 ▲ -CH₃X, ● -CH₂XУ,
 ○ -соединения, не включенные в корреляционную обработку.

Непосредственное сопоставление с монозамещенными метанами в данном случае затруднено вследствие сильного перекрыwania полос ν_{CH}^{as} СН₃-группы, однако сходный характер зависимостей обнаруживается, если подвергнуть корреляционной обработке суммарные интенсивности полос, расположенных в области валентных СН-колебаний СН₃- или СН₂-группы, соответственно (рис.3).

$$(\Lambda_{CH}^{sum})^{1/2}_{CH_3X} = 38,0 - 35,6 \epsilon_n^0 \quad (n=7; z=0,987) \quad (6)$$

$$(\Lambda_{CH}^{sum})^{1/2}_{CH_2XU} = 33,2 - 29,5 \Sigma \epsilon_n^0 \quad (n=8; z=0,964) \quad (7)$$

$$(\Lambda_{CH}^{sum})^{1/2}_{CH_3X, CH_2XU} = 35,2 - 31,7 \Sigma \epsilon_n^0 \quad (n=15; z=0,963) \quad (8)$$

Сходным образом изменяется соответствующий электрооптический параметр γ^{as} (рис.2б), который в первом приближении валентно-оптической теории описывается выражением (9), содержащим одну и ту же комбинацию членов для метиленовой и метильной групп /22/:

$$\gamma^{as} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \nu} - \frac{\partial \mu'}{\partial \nu'} \right) \quad (9)$$

Частоты колебаний. Отмеченные выше закономерности изменения интенсивности полос СН-колебаний в значительной мере справедливы и для частотной характеристики спектра. Как видно из рис.4, для большинства исследован-

Таблица 5

Суммарные интенсивности полос в области валентных
СН-колебаний некоторых монозамещенных метанов
(растворитель - CCl_4)

Р/Р	Соединение	ν_{CH}	$\sqrt{A_{\text{CH}}^{\text{сум}}}$	Р/Р	Соединение	ν_{CH}	$\sqrt{A_{\text{CH}}^{\text{сум}}}$
1	CH_3CN	3026 3000 2938	11,5	5	$\text{CH}_3\text{COCH}_3^{2)}$	3012 2966 2925	23,0
2	CH_3NO_2	3030 2952 2931	9,1 ¹⁾	6	CH_3OH	2982 2938 2910	38,0
3	$\text{CH}_3\text{SCH}_3^{2)}$	2990 2970 2917	39,0	7	$(\text{CH}_3)_4\text{C}^{2)}$	2980 2910	37,6
4	CH_3SOCH_3	2994 2917	22,0				

- 1) Снят также спектр дейтерированного нитрометана ($\text{C}_2\text{D}_3\text{NO}_2$) и введена поправка на поглощение NO_2 -группы.
- 2) Приведенные значения A_{CH} рассчитаны на одну CH_3 -группу.

ных соединений общая тенденция изменений величин $\nu_{\text{CH}}^{\text{в}}$ и $\nu_{\text{CH}}^{\text{ас}}$ передается суммой ϵ_n^0 -постоянных заместителей. Если как и ранее /1/ исключить из рассмотрения галоидзамещенные метаны (РР 6-9), то левые ветви зависимостей $\nu_{\text{CH}} - \epsilon_n^0$ могут быть аппроксимированы прямыми, уравнения которых имеют вид:

$$(\nu_{\text{CH}}^{\text{в}})_{\text{CH}_2\text{XU}} = 2902 + 90,9 \sum \epsilon_n^0 \quad (n=18; z=0,993) \quad (10)$$

$$(\nu_{\text{CH}}^{\text{ас}})_{\text{CH}_2\text{XU}} = 2968 + 85,9 \sum \epsilon_n^0 \quad (n=11, z=0,996) \quad (11)$$

При сопоставлении с результатами аналогичных корреляций, установленных для монозамещенных метанов /1/, в изменении $\nu_{\text{CH}}^{\text{ас}}$ обнаруживается тот же тип электронных влияний заместителей:

$$(\nu_{\text{CH}}^{\text{ас}})_{\text{CH}_3\text{X}} = 2975 + 76,6 \epsilon_n^0, \quad (12)$$

что позволяет совместить оба ряда соединений в единую

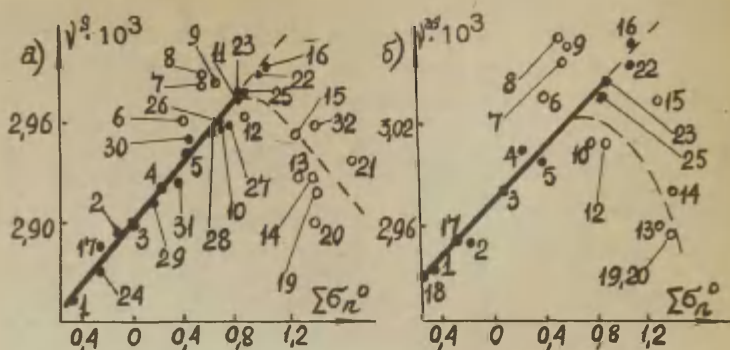


Рис.4. Ход изменения частот валентных СН-колебаний в ИК-спектрах дизамещенных метанов.

Нумерация точек №1-16 соответствует табл.1:

№17- $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2$ /5/, №18- $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ /35/, №19- $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ /16/, №20- $(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ /16/, №21- $\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$ /36/, №22- ClCH_2NO_2 /36/, №23- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ /5/, №24- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ /5/, №25- $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ /5/, №26- $\text{BrCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ /5/, №27- $\text{ClCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ /5/, №28- $\text{FCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ /5/, №29- $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}$ /5/, №30- $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ /5/, №31- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ /5/, №32- $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CN}$.

○ - соединения, не включенные в корреляционную обработку.

реакционную серию^{х)}.

$$(\nu_{\text{CH}}^{\text{as}}) = 2972 + 81,9 \Sigma \phi_n^0 \quad (n=37; r=0,971) \quad (13)$$

Зависимости $\nu_{\text{CH}} - \phi_n^0$ проходят через пологий максимум, положение которого на оси абсцисс соответствует области минимума на кривых $A_{\text{CH}} - \phi_n^0$ (ср.рис.1 и 4). Одно-

х) Мы не распространяем это заключение на частоты симметричных СН-колебаний; в ряду монозамещенных метанов, где в изменении частоты определяют роль играет эффект сверхсопряжения, значения ν_{CH} коррелируют с ϕ_n^0 постоянными /1/.

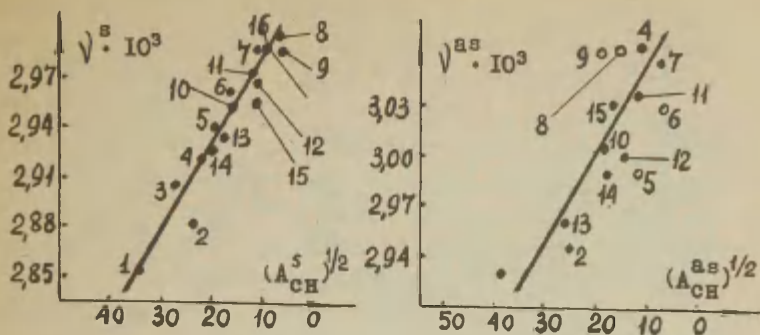


Рис.5. Зависимость между $\bar{\nu}_{CH}$ и A_{CH} .
Нумерация точек соответствует табл.1.

типный характер электронных влияний на величины $\bar{\nu}_{CH}$ и A_{CH} в исследуемой серии дизамещенных метанов подтверждается наличием линейной зависимости между ними (рис.5). Наблюдаемые в ряде случаев отклонения (№6,8,9,12), вероятно могут быть приписаны действию упомянутых выше факторов, искажающих первоначальную картину электронных взаимодействий, регистрируемых по изменениям величин $\bar{\nu}_{CH}^{as}$ и A_{CH}^{as} .

Обнаруженная взаимосвязь между характером зависимостей $\bar{\nu}_{CH}$ и A_{CH} представляется несколько неожиданной, так как известно, что в общем случае интенсивность полосы поглощения и ее положение в спектре являются функцией разных параметров. Наблюдаемое соответствие в изменении A_{CH} и $\bar{\nu}_{CH}$ качественно можно объяснить, допустив, что в рассматриваемом частном случае совокупность коэффициентов потенциальной энергии K_{ij} , описывающих валентное силовое поле, меняется при переходе от молекулы к молекуле симбатно изменению элементов матрицы \bar{m}_{ij} из производных моментов связей по координатам растяжения связей^{х)}. При этом, если, например, силовые постоянные

х) Как показывает расчет довольно большого числа замещенных метанов, сдвиг частот в спектрах обусловлен в основном изменением силового поля алкильной группы; кинематические факторы играют подчиненную роль (см., например, /2,37,40/).

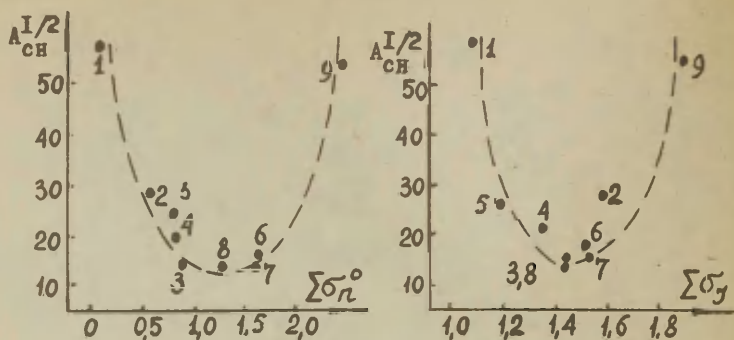


Рис.6. Ход изменения A_{CH} в тризамещенных метанах. Нумерация точек соответствует табл.2.

$K_{1,2}$ и $K_{1,3}$, описывающие взаимодействие данной связи CH с соседними, достигают максимальных значений, соизмеримых с диагональным членом $K_{1,1}$, то и соответствующие элементы матрицы электрооптических постоянных $\partial\mu/\partial r_2$ и $\partial\mu/\partial r_3$ также принимают максимальные значения и наоборот. Некоторая аргументация в пользу симбатного изменения рассматриваемых матричных элементов содержится в работах /22,24/.

Тризамещенные метаны

Применение изложенного выше подхода для объяснения особенностей поведения интенсивностей и частот валентных CH -колебаний в ИК-спектрах тризамещенных метанов сопряжено с определенными трудностями ввиду ограниченности экспериментального материала и большей сложности наблюдаемой спектральной картины. К числу факторов, искажающих монотонный ход изменения величин ν_{CH} и A_{CH} относится наличие специфических межмолекулярных взаимодействий даже в таком инертном растворителе, каковым является четыреххлористый углерод /2,38/, сложный резонанс Ферми с участием двух или нескольких комбинаций и обертонов, сильная механическая ангармоничность рассматриваемого колебания /39/ и т.п.

Суммированных в табл.2 данных по ИК-спектроскопии

ческим характеристикам тривалентных метанов недостаточно для однозначного суждения о виде зависимости частот и интенсивностей полос валентных СН-колебаний от характеристик электронного строения молекул. При имеющемся наборе заместителей приближенная зависимость наблюдается как с индукционными, так и с ϵ_n^0 -постоянными (рис.6). Мы можем пока лишь констатировать, что и в данном случае ход изменения интенсивности представляется кривой, имеющей явно выраженный минимум. Наличие правой ветви на рис.6 согласуется с фактом возрастания величины $\epsilon_n/29$ при переходе от галогидзамещенных соединений к тринитрометану (табл.2).

Литература

1. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, Н.С.Колодина, Реакц.способн. органич.соед., 8, 765 (1971).
2. G.J.Boobyer, Spectrochim.Acta, 23A, 335 (1967).
3. S.Saeki, K.Tanabe, Spectrochim.Acta, 25A, 1325 (1969).
4. Л.М.Свердлов, М.А.Ковнер, Е.П.Крайнов, Колебательные спектры многоатомных молекул, Изд-во "Наука", М., 1970.
5. O.Saur, J.Travert, J.C.Lavalley, N.Sheppard, Spectrochim.Acta, 29A, 735 (1973).
6. K.Tanabe, Spectrochim.Acta, 28A, 407 (1972).
7. H.Matsuura, M.Hiraishi, T.Mijazawa. Spectrochim.Acta, 28A, 2300 (1972).
8. W.Sawodny, K.Niedenzu, J.W.Dawson, Spectrochim.Acta, 23A, 799 (1967).
9. Л.Беллами, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, Изд. "Мир", М., 1971.
10. C.C.Robinson, S.A.Tare, H.W.Thompson, Proc.Roy.Soc. London, A269, 492 (1962).
11. M.Chalve, G.Lév, Comp.rend., 265B, 130 (1967); 267B, 45 (1968).
12. A.Sabatini, G.Califano, Spectrochim.Acta, 16, 677 (1960).
13. S.H.Pine, D.R.Steele, Spectrochim.Acta, 23A, 1509 (1967).

14. S.Higuchi, E.Kuno, S.Tanaka, H.Kamada, Spectrochim.Acta, 28A, 1335 (1972).
15. J.Fruwert, Z.phys.Chem., 238, 262 (1968).
16. G.Aksnes, J.Songstad, Acta chem.Scand., 18, 655 (1964).
17. R.E.Kagarise, Spectrochim.Acta, 19, 629 (1963).
18. E.D.Schmid, Spectrochim.Acta, 22, 1659 (1966).
19. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, Н.С.Колодина, Реакц.способн. орг.соед., 6, 11 (1969).
20. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, Н.С.Колодина, Ю.Л.Каминский, Реакц.способн.орг.соед., 6, 458 (1969).
21. G.J.Boobyer, S.Weckherlin, Spectrochim.Acta, 23A, 321 (1967).
22. Л.А.Грибов, Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул, Изд.АН СССР, М., 1963.
23. М.В.Волькенштейн, Л.А.Грибов, М.А.Ельяшевич, Б.И.Степанов, Колебания молекул, Изд."Наука", М., 1972.
24. K.Tanabe, S.Saeki, Spectrochim.Acta, 26A, 1469 (1970).
25. Е.М.Попов, В.Н.Желтова, ЖПС, 13, 1046 (1970).
26. Л.А.Грибов, Е.М.Попов, Опт.спектр., 13, 663 (1962).
27. В.И.Вахляева, А.Г.Финкель, Л.М.Свердлов, Л.А.Зайцева, С.М.Кац, Опт.спектр., 24, 547 (1968); 25, 299 (1968).
28. В.М.Мохнаткин, Л.М.Свердлов, ЖПС, 10, 277 (1969).
29. Е.М.Попов, В.П.Рощупкин, в сб."Оптика и спектроскопия", том 2, 223, Изд.АН СССР, 1963.
30. Е.М.Попов, Л.А.Грибов, в сб."Оптика и спектроскопия", том 2, 82, Изд.АН СССР, 1963.
31. О.Б.Зубкова, Л.А.Грибов, А.Н.Шабадаш, ЖПС, 16, 306 (1972).
32. В.И.Вахляева, А.Г.Финкель, Л.М.Свердлов, А.И.Андреева, Опт.спектр., 25, 433 (1968).
33. С.В.Маркова, в сб."Электронные и колебательные спектры молекул", Труды Физического ин-та им.П.Н.Лебедева АН СССР, 35, 151 (1966), Изд."Наука", М.
34. С.В.Маркова, Опт.спектр., 19, 716 (1965).
35. G.Gamer, H.Wolff, Spectrochim.Acta, 29A, 129 (1973).
36. K.Chang, Spectrochim.Acta, 23A, 1089 (1967).

37. D.C.McKean, J.L.Duncan, L.Batt, Spectrochim.Acta, 29A, 1037 (1973).
38. В.Е.Борисенко, Д.Н.Щепкин, Опт.спектр., 29, 46 (1970).
39. J.Rossi, Nguyen-Van-Thanh, C.Brodbeck, C.Haeusler, Can.J.Chem. 48, 3362 (1970).
40. H.J.Bernstein, Spectrochim.Acta, 18, 161 (1962).

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В α -ЗАМЕЩЕННЫХ
БЕНЗИЛАХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ.

И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, Н.С.Колодина

Государственный институт прикладной химии, Ленинград

Поступило 5 августа 1974 г.

На основании анализа результатов измерений ИК-спектров поглощения ряда бензильных производных типа $C_6H_5CH_2X$ и $XC_6H_4CH_2OH$ установлено, что ход изменения положения и интенсивности полос валентных CN -колебаний метиленовой группы под влиянием α -заместителя и заместителя, находящегося в ароматическом кольце, может быть передан корреляционными соотношениями, аналогичными полученным ранее для монозамещенных метанов и толуолов, соответственно.

Обсуждены особенности электронного влияния фенильного радикала на локальные ИК- и ПМР-спектроскопические характеристики метиленовой группы. Результирующий электронный эффект фенильного кольца определяется наряду с его индукционным влиянием двумя видами резонансного взаимодействия: 1) эффектом сверхсопряжения с алифатическими CN -связями, вызывающим перенос части электронного заряда с CN_2X -группы на ароматический цикл; 2) эффектом сверхсопряжения со связью $C-X$, обуславливающим смещение электронного заряда с ароматического кольца на CN_2X -группу. Относительные вклады эффектов сверхсопряжения первого и второго рода зависят от типа исследуемой реакционной серии и электронной природы группировки CN_2X .

В развитие исследований механизма электронных взаимодействий в замещенных метанах /1,2/ и толуолах /3,4/ нами проведено изучение ИК-спектроскопических характеристик метиленовой группы в замещенных бензилах типа $C_6H_5CH_2X$ и $XC_6H_4CH_2OH$.

ИК-спектры. Из результатов изучения ИК-спектров бензильных производных /5-8/ следует, что в соединениях, содержащих электроноакцепторный заместитель в α -положении, частоте симметричного валентного СН-колебания метиленовой группы, как правило, принадлежит полоса в районе $2900-2930 \text{ см}^{-1}$; антисимметричное колебание находится в области $2960-3000 \text{ см}^{-1}$. До настоящего времени, однако, дискуссионным остается вопрос об отнесении полос в спектрах бензилов, содержащих сильные электронодонорные группировки (NH_2 , $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, OH , OC_2H_5). Мы придерживаемся точки зрения, аргументированной в работах /7, 8/, согласно которой к симметричному СН-колебанию отнесена полоса поглощения при $2860-2880 \text{ см}^{-1}$, а к антисимметричному - полоса $\sim 2930 \text{ см}^{-1}$. Косвенным подтверждением подобного отнесения служит факт сходства ИК-спектров бензиламина и бензильного спирта с близкими им по строению диазамещенными этанами - этилендиамином и этиленгликолем - спектры которых интерпретированы достаточно строго /9, 10/.

Спектральная картина в рассматриваемой области осложнена для отдельных соединений наличием случайного вырождения типа резонанса Ферми, а также перекрыванием полосы антисимметричного колебания ($\nu_{\text{CH}}^{\text{as}}$) с полосами валентных СН-колебаний ароматического кольца или симметричных СН-колебаний метиленовой группы ($\nu_{\text{CH}}^{\text{s}}$). Указанные трудности побудили нас измерить наряду с интенсивностью отдельных полос (A_{CH}^{s} и $A_{\text{CH}}^{\text{as}}$) полную интенсивность поглощения в области валентных СН-колебаний ($A_{\text{CH}}^{\text{sum}}$).

ИК-спектры растворов исследуемых соединений в четыреххлористом углероде записывались на приборе ИКС-14. Методически работа выполнена при условиях, которые описаны в предыдущем сообщении /3/.

Результаты корреляционной обработки данных (см. табл. 1) позволяют констатировать, что в наблюдаемых для соединений типа $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{X}$ изменениях спектроскопических параметров ν_{CH} и A_{CH} метиленовой группы про-

Таблица 1

Частоты и интенсивности полос валентных СН-колебаний метиленовой группы в ИК-спектрах α -замещенных бензилов

РР Ш	X	ν_{CH}^s	$\sqrt{(\Delta_{\text{CH}}^s)}$	$\nu_{\text{CH}}^{\text{as}}$	$\sqrt{(\Delta_{\text{CH}}^{\text{сум}})}$	ϵ_n°	ϵ_R°
1	NH ₂	2876	39,8	2930	58,5	-0,38	-0,48
2	OCN ₃	2857	40,5	2940	53,7	-0,16	-0,40
3	OH	2875	40,5	2930	53,5	-0,16	-0,40
4	NHC ₆ H ₅	2855	46,0	2925	50,5	-0,40	-0,50
5	CONH ₂	2925	23,2	-	-	0,25	0,13
6	CN	2916	13,6	2985 2955	17,8	0,65	0,09
7	Cl	2965	24,2	-	-	0,26	-0,18
8	δ C ₆ H ₅	2927	21,8	2960	27,4	0,1	0
9	δ OC ₆ H ₅	2924	17,6	2967	20,0	0,52	0
10	δ O ₂ C ₆ H ₅	2927	17,2	2982	18,8	0,68	0,06
11	Δ	2930	31,6	2964	34,6	0	0
12	δ H	2933	24,8	2965	28,0	0,04	-0,15
13	δ CN	2940	13,7	2987	15,5	0,52	-
14	OC ₆ H ₅	2865	(31)	2930	46,0	0,02	-0,36
15	COC ₆ H ₅	2930	(21)	2970	26,4	0,50	0,19
16	COOCN ₃	2933	20,0	2980	-	0,50	0,15
17	OCOC ₆ H ₅	2892	20,0	2958	35,4	0,31	-0,23

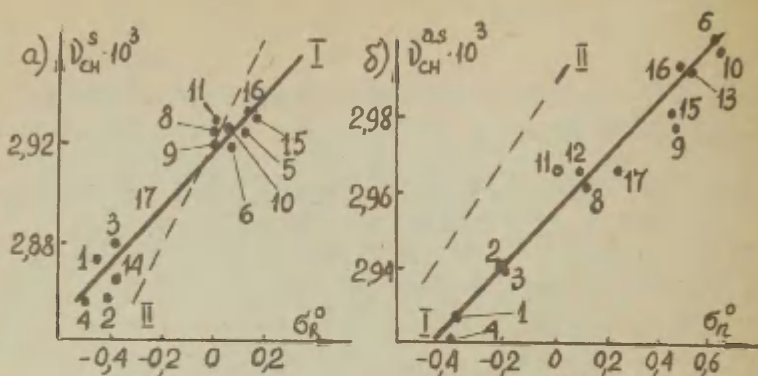


Рис.1. Ход изменения частот ν_{CH}^s и ν_{CH}^{as} в ряду α -замещенных бензилов.

Цифры соответствуют номерам соединений в табл.1.

Прямая II отвечает монозамещенным метанам /1/.

являются закономерности электронных влияний, качественно сходные с теми, которые найдены в ряду монозамещенных метанов /1,2/.

Как видно из рис.1а, частоты симметричного валентного СН-колебания α -замещенных бензилов линейно связаны с резонансными σ_R^0 -постоянными заместителей:

$$\nu_{\text{CH}}^s = 2917 + 107,6 \sigma_R^0 \quad (n=11, r=0,966) \quad (1)$$

По аналогии с /1/, где однотипное изменение ν_{CH}^s в ряду монозамещенных метанов интерпретировано на основе представления о наличии гиперконъюгационного взаимодействия алкильной группы с заместителем X, можно полагать, что эффект сверхсопряжения закономерно влияет на положение ν_{CH}^s метиленовой группы в замещенных бензилах. Обращает на себя внимание тот факт, что корреляционные прямые I и II на рис.1а имеют различные наклоны, пересекаясь в точке, отвечающей $\sigma_R^0=0$.

Ход изменения разности $\Delta \nu_{\text{CH}}^s = \nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{X}) - \nu(\text{CH}_3\text{X})$, который характеризует влияние на ν_{CH}^s замены одного из атомов водорода метильной группы в монозамещенных ме-

танах на фенильное кольцо, дает основание для заключения, что в зависимости от природы α -заместителя фенильное кольцо проявляет либо электроноакцепторные ($X = +M$ -заместитель), либо электронодонорные ($X = -M$ -заместитель) свойства.

Полученные данные, свидетельствующие об амфотерности электронного влияния фенильного кольца, находятся в определенном соответствии с результатами ЯМР-спектроскопического исследования m - и p -фторпроизводных α -замещенных бензилов /11/. Согласно /11/ смещение сигнала F^{19} под влиянием заместителя CH_2X (атом X - более электроотрицателен, чем углерод) определяется наряду с его индукционным эффектом двумя видами резонансного взаимодействия: 1) электронодонорного эффекта сверхсопряжения алифатических σ -связей CH , вызывающего перенос части электронного заряда с CH_2X -группы на ароматический цикл; 2) электроноакцепторного эффекта сверхсопряжения (или сопряжения) связи $C-X$, обуславливающего смещение электронного заряда с ароматического кольца на CH_2X -группу.

С учетом сказанного фиксируемая по изменениям ν_{CH}^s селективная чувствительность к резонансному эффекту может рассматриваться как указание на доминирующее проявление сверхсопряжения первого рода в тех бензильных производных, где под воздействием $+M$ -заместителя на атоме углерода метиленовой группы создается избыточный отрицательный заряд, и, наоборот, эффект сверхсопряжения второго рода более отчетливо проявляется в случае, когда под влиянием $-M$ -заместителя атом углерода метиленовой группы приобретает отчасти катионидный характер.

В отличие от описанного выше поведения величины ν_{CH}^s общий ход изменения частоты антисимметричного CH -колебания передается σ_n^o -константами заместителей (рис.16)

$$\nu_{CH}^{as} = 2949 + 52,7 \sigma_n^o \quad (\tau = 0,991, n = 12) \quad (2)$$

Аналогичная зависимость для монозамещенных метанов

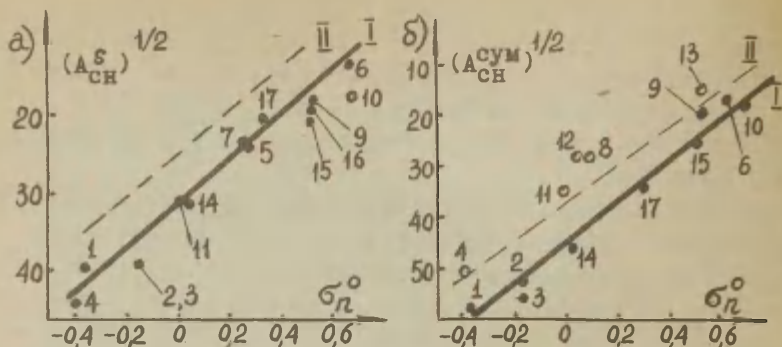


Рис.2. Корреляция между интенсивностью полос валентных СН-колебаний метиленовой группы α -замещенных бензилов и σ_n^o -постоянными.

Цифры соответствуют номерам соединений в табл.1.

имеет вид /1/:

$$(\nu_{CH}^{as})_{CH_3} = 2975 + 76,6 \sigma_n^o \quad (3)$$

Систематическое превышение частоты ν_{CH}^{as} в замещенных метанах над значениями ν_{CH}^{as} в бензильных производных ($\Delta \nu \approx 25 \text{ см}^{-1}$) свидетельствует об электронодонорном влиянии фенильного кольца на величину ν_{CH}^{as} . В соответствии с данной выше интерпретацией оно может рассматриваться как результат преобладающей роли гиперконъюгации второго рода над индукционным влиянием и эффектом σ, π -сопряжения СН-связей с ароматическим кольцом.

Сходная картина прослеживается в изменениях интенсивности полос СН-колебаний. Как видно из рис.2, корреляционная зависимость

$$(A_{CH}^S)^{1/2}_{C_6H_5CH_2X} = 31,3 - 27,2 \sigma_n^o \quad (4)$$

имеет почти тот же наклон, который найден при изучении хода изменения A_{CH}^S в замещенных метанах /1/

$$(A_{CH}^S)_{CH_3X} = 24,7 - 26,4 \sigma_n^o \quad (5)$$

Сдвиг корреляционной прямой (4) относительно (5) в сторону больших значений σ (рис.2а) указывает на то, что и

в данном случае фенильный радикал ведет себя как достаточно сильный электронодонор.

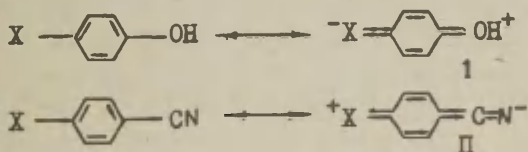
Из-за трудностей, связанных с измерением интенсивности сильно перекрывающихся полос антисимметричных СН-колебаний, нам не удалось установить корреляционной зависимости, описывающей ход изменения $A_{\text{СН}}^{\text{ас}}$. Однако, судя по более высокому по сравнению с соотношением (4) коэффициенту регрессии в корреляции (6), полученной для суммарной интенсивности полос, величина $A_{\text{СН}}^{\text{ас}}$ в серии α -замещенных бензолов

$$(A_{\text{СН}}^{\text{сум}})^{1/2} = 45,0 - 39,3 \sigma_{\text{п}}^{\circ} (\rho = 0,985, n = 7) \quad (6)$$

более чувствительна к изменениям электронной природы заместителя (и несколько менее чувствительна к влиянию фенильного кольца), чем $A_{\text{СН}}^{\text{с}}$. Аналогичное соотношение в серии замещенных метанов имеет вид /2/:

$$(A_{\text{СН}}^{\text{сум}})^{1/2}_{\text{СН}_3\text{X}} = 38 - 35,6 \sigma_{\text{п}}^{\circ} \quad (7)$$

Отмеченные особенности электронного влияния фенильного кольца не являются специфичными для бензильных производных. Известно, в частности, что в соединениях типа $\text{СН}_3\text{X}$, где X- электронодонор (NH_2 -, OH -) или электроноакцептор (CO(R) -, CN -), замена метильного радикала на фенильный приводит к повышению интегральной интенсивности полос валентных колебаний всех указанных группировок. Если принять во внимание, что в первом случае электронодоноры понижают, а во втором повышают интенсивность колебаний /12/, то наблюдаемые изменения могут быть объяснены в рамках метода валентных схем увеличением относительного веса ионизированных структур I и II, соответственно /12/:



Поскольку предельные полярные структуры стабилизируются резонансом, влияние фенильного кольца повышает интенсивность колебаний в обоих случаях благодаря его способности к сопряжению с реакционным центром как +С-, так и -С-типа.

Из данных настоящей работы следует, что перераспределение электронной плотности в α -замещенных бензилах под влиянием полярного заместителя сходно с тем, которое обнаруживается по изменениям интенсивности полос СО- и СN-колебаний. Это находится в соответствии с известным из литературы представлением /1,12,13/, согласно которому электроинные взаимодействия, регистрируемые по данным измерений величины A_{CH} , характеризуют состояние колеблющихся ядер, отвечающее поляризации СН-связи в направлении C^+-H^- . Резонансная природа электронодонорного влияния фенильного радикала на ИК-спектроскопические параметры метиленовой группы подтверждается тем фактом, что найденное из корреляционных зависимостей (4)-(5) эффективное значение $\sigma_{C_6H_5} \approx -0,26$ близко к табличному значению электрофильной константы $\sigma_{C_6H_5}^+$.

Результаты ИК-спектроскопических измерений, представленные в табл.2, позволяют рассмотреть особенности элек-

Таблица 2

Частоты и интенсивности в ИК-спектрах замещенных бензиловых спиртов.

№№ пп	X	ν_{CH}^s	$(A_{CH}^s)^{1/2}$	ν_{CH}^{as}	$(A_{CH}^{as})^{1/2}$	$(A_{сум}^{as})^{1/2}$	$(A_{OH})^{1/2}$ °
1	H	2875	40,5	2930	36,0	53,5	45,5
2	<i>m</i> -NH ₂	2872	38,6	2920	39,6	56,5	40,5
3	<i>m</i> -F	2875	35,0	2930	33,0	46,5	48,5
4	<i>m</i> -Cl	2873	35,0	2925	31,0	46,5	50,0
5	<i>m</i> -I	2882	34,4	2935	31,4	47,5	47,5
6	<i>m</i> -NO ₂	2870	34,0 ²⁾	2925	30,0 ²⁾	45,5 ²⁾	55,5
7	<i>p</i> -NO ₂	2870	31,2 ²⁾	2925	32,4 ²⁾	45,5 ²⁾	55,0

1) Для суммы полос 3617 и 3638 см⁻¹. 2) С учетом поправки на поглощение нитрогруппы.

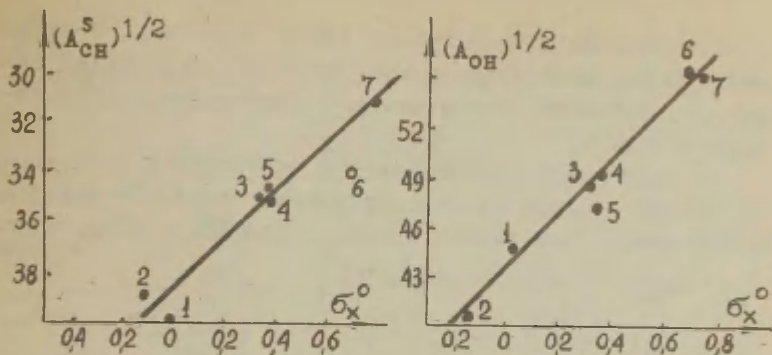


Рис.3.Влияние заместителей на интенсивность полос валентных СН- и ОН-колебаний в замещенных бензиловых спиртах.

Цифры соответствуют номерам соединений в табл.2.

тронных взаимодействий в бензиловых производных, содержащих в ароматическом кольце варьируемый заместитель. Из полученных данных видно, что введение заместителя почти не влияет на положение частот валентных колебаний метиленовой и гидроксильной групп в бензиловом спирте, но заметно изменяет их интенсивность.

Как видно из рис.3а, общий ход изменения величин A_{CH} и $A_{CH}^{сум}$ в серии замещенных бензиловых спиртов передается σ_n^o -постоянными заместителя.

$$(A_{CH}^s)^{1/2} = 38,7 - 10,1 \sigma_n^o \quad (8)$$

($r = 0,991$, $n = 6$)

$$(A_{CH}^{сум})^{1/2} = 53,2 - 14,0 \sigma_n^o \quad (9)$$

($r = 0,935$, $n = 6$)

Коэффициент регрессии в соотношении (8) вдвое ниже, чем в соотношении (4); он практически совпадает со значением, найденным ранее [3] для интенсивности колебаний метильной группы в серии замещенных толуолов ($\rho = 12,7$). Таким образом, в рассматриваемом случае общее электрон-

ное влияние на интенсивность полос валентных СН-колебаний определяется аддитивными вкладами электронных эффектов, вносимыми OH-группой и заместителем в ароматическом кольце.

Из сравнения корреляционного соотношения (10), характеризующего изменения интенсивности полосы OH-колебания в замещенных бензиловых спиртах (рис.36) с аналогичной

$$(\Lambda_{\text{OH}})^{1/2} = 43,7 + 15,3 \sigma_n^{\circ} \quad (10)$$

$$(z = 0,973, \quad n = 7)$$

зависимостью в серии замещенных фенолов^{x)}

$$(\Lambda_{\text{OH}})^{1/2} = 72,0 + 11,5 \sigma_n^{\circ} \quad (11)$$

$$(z = 0,970, \quad n = 10)$$

следует, что в соответствии с данной выше интерпретацией введение метиленового мостика резко понижает интенсивность OH-колебаний; оно блокирует передачу эффекта прямого полярного сопряжения, но почти не отражается на чувствительности величины Λ_{OH} к индукционному и мезомерному влиянию заместителя X.

ПМР-спектры. Как и в случае рассмотренных выше ИК-спектроскопических параметров, при обсуждении вопроса о характере электронного влияния фенильного фрагмента на величину химического сдвига протонов метиленовой группы целесообразно использовать в качестве стандартной серии сравнения замещенные метаны. Наблюдаемый у большинства α -замещенных бензолов почти постоянный сдвиг сигнала протонов метиленовой группы в более слабое поле по сравнению с протонами метильной группы в метанах (табл.3) отражает помимо электронного влияния фенильного радикала влияние кольцевого тока и анизотропного эффекта связи $\text{C}_{\text{C}_6\text{H}_5} - \text{C}(\text{H})$. Для некоторых из рассматриваемых бензильных производных известны поправки на парамагнитный эффект связи C-X в CH_2X -группе /15/.

Судя по тому, что после элиминирования вкладов на все упомянутые "магнитные" эффекты химические сдвиги кор-

^{x)} Значения Λ_{OH} взяты из работы /14/.

Таблица 3
Химический сдвиг протонов алифатических СН-связей
в монозамещенных метанах и бензилах¹⁾.

X	CH ₃ X	C ₆ H ₅ CH ₂ X		7) $\Delta \delta$
	δ_{CH_3} ²⁾	δ_{CH_2}	$\delta_{\text{CH}_2}^*$ ³⁾	
-CN	1,99	3,74 ⁴⁾	2,09	-0,1
-COOH	2,07	3,64 ⁴⁾	1,99	0,08
-\$\text{SCH}_3\$	2,08	3,66 ⁴⁾	2,01	0,07
-\$\text{SC}_6\text{H}_5\$	2,47	4,11 ⁴⁾	2,46	0,01
-CH ₃	0,87	2,60 ²⁾	0,95	-0,08
-C ₆ H ₅	2,34	3,92 ²⁾	2,27	0,07
-Br	2,68	4,46 ⁵⁾	2,81	-0,13
-Cl	3,05	4,57 ⁵⁾	2,92	0,13
-F	4,26	5,31 ⁵⁾ 5,24 ⁶⁾	3,66 3,59	0,60 0,67
-OH	3,38	4,69 ⁴⁾	3,04	0,34
-OCH ₃	3,24	4,46 ⁴⁾	2,81	0,43
-N(CH ₃) ₂	2,12	3,32 ⁴⁾	1,67	0,45

1) δ в млн. долях по отношению к ТМС. 2) Значения δ_{CH_3} взяты из /16/. 3) Введена поправка ($\Delta \delta' = -1,65 / 15$) на магнитную анизотропию связи C₆H₅-C(H) и кольцевой ток фенильной группы. 4) Взято из /17/. 5) Взято из /18/. 6) Взято из /19/. 7) $\Delta \delta = \delta_{\text{CH}_3} - \delta_{\text{CH}_2}^*$.

релируются соотношением (12), установленным для замещенных метанов /15/ при использовании индукционной

$$\Sigma \epsilon_{\text{CH}}^* = 0,92 + 0,85 \delta_{\text{CH}_3} \quad (12)$$

постоянной $\epsilon_{\text{C}_6\text{H}_5}^* = 0,6$. фенильная группа ведет себя в данной реакционной серии как слабый электроакцептор

-J-типа. Косвенным доводом в пользу возможности распространения этого заключения на более широкий круг соединений служит примерное постоянство величины $\Delta\delta$ у большинства α -замещенных бензилов (табл. 3). Некоторое "завышение" значений $\Delta\delta$ наблюдается лишь при наличии в молекуле сильного электронодонора ($X = (CH_3)_2, OCH_3, OH, F$). Вероятное объяснение состоит в том, что электронные взаимодействия в соединениях этого типа включают наряду с индукционным влиянием эффект сверхсопряжения первого рода, возникающий вследствие усиления электроноакцепторных свойств фенильного кольца в присутствии сильного +С-заместителя.

Заканчивая рассмотрение всей совокупности спектральных данных, можно констатировать, что в замещенных бензилах фенильный радикал способен в значительной мере изменять свое электронное влияние. Его результирующий эффект определяется соотношением индукционного эффекта и эффектов сверхсопряжения первого и второго рода, относительные вклады которых не постоянны и зависят от типа исследуемой реакционной серии и электронной природы группировки CN_2X .

Л и т е р а т у р а

1. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, Н.С.Колодина, А.В.Кирова, Реакц.способн.орг.соед., 8, 765 (1971).
2. Н.Н.Зацепина, Н.С.Колодина, И.Ф.Тупицын, Реакц. способн. орг. соед., 11, 397, (1974).
3. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, Н.С.Колодина, А.А.Кане, Реакц.способн.орг.соед., 5, 931 (1968).
4. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, Н.С.Колодина, Реакц.способн.орг.соед., 9, 207 (1972).
5. E.Herz, K.Kohlrausch, H.Scemann-Albert, Monatsheft für chemie, 76, 112 (1946).
6. S.Chattopadhyay, Indian J.Phys., 41, 759 (1967).
7. E.F.Mooney, Spectrochim.Acta, 19, 877 (1963).
8. R.Leyser, J. van Rysselberge, Spectrochim.Acta, 19, 243 (1963).
9. A.Sabatini, S.Califano, Spectrochim.Acta, 16, 677, (1960).

10. W.Sawodny, K.Niedenzu, J.W.Dawson, Spectrochim.Acta, 23A, 799 (1967).
11. W.Adcock, M.I.S.Dewar, B.D.Gupta, J.Am.Chem.Soc., 95, 7353 (1973).
12. T.L.Brown, Chem.Rev., 58, 581 (1958).
13. G.J.Boobyer, S.Weckherlin, Spectrochim.Acta, 23A, 321 (1967).
14. R.G.Stone, H.W.Thompson, Spectrochim.Acta, 10, 17 (1957).
15. Ю.Н.Молин, Т.В.Лешина, В.П.Мамаев, ДАН, 163, 402, (1965).
16. Дж.Эмсли, Дж.Финей, Л.Сотклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, т.2, Изд. "Мир", М., 1969.
17. R.R.Fraser, G.R.N.Renaud, C.Reyes-Zamora, R.B.Swingle, Can.J.Chem., 47, 2767 (1969).
18. T.Yokoyama, G.R.Wiley, S.I.Miller, J.Org.Chem., 34, 1859 (1969).
19. C.Béguin, Bull.Soc.chim.France, 1967, 4215.

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ВОДОРОДА В ЗАМЕЩЕННЫХ МЕТАНАХ
И СХОДНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.И.Беляшова

Государственный институт прикладной химии, Ленинград

Поступило 5 августа 1974 г.

Изучена кинетика основного дейтерообмена алифатических СН-связей в галоидных производных насыщенных углеводородов, α -замещенных бензилах, некоторых сера- и фосфорсодержащих соединениях. Показано, что ход изменения кинетической СН-кислотности исследованных соединений, а также широкого круга замещенных метанов (кинетические данные для которых известны в литературе) удовлетворительно передается нуклеофильными σ^- -постоянными заместителей.

В одной из предыдущих работ [1] метод основного дейтерообмена был применен нами для количественного изучения электронных влияний заместителей на подвижность атомов водорода в замещенных метанах и соединениях типа $(\text{CH}_3)_n\text{M}$ или $\text{C}_6\text{H}_5\text{M}(\text{CH}_3)_{n-1}$, где М -гетероатом или гетероатомная группировка. В результате проведенного исследования показано, что ход изменения кинетической СН-кислотности зависит от суммарного электронного влияния заместителя (I-, M-, C-эффекты) и может быть коррелирован нуклеофильными σ^- -постоянными. Однако, из-за недостатка кинетических данных параметры корреляционного соотношения были вычислены на основе реакционной серии с относительно малым удельным весом соединений, характеризующихся σ^- -постоянными в интервале значений $0,2 \div 0,9$. Дальнейшее накопление экспериментального материала по кинетике дейтерообмена метанов и сходных соединений, полученного нами и другими авторами [2-9], позволяет в настоящее время обеспечить большую однородность выборки объектов корреляционной обработки путем дополнительного включения в нее соединений следующих классов:

1) галоидзамещенные алифатические углеводороды (табл.1),
 2) некоторые сера- и фосфорорганические соединения (табл. 2 и 3), α -замещенные бензилы (табл.4). В табл.5 представлена сводка данных об относительной подвижности водорода в метанах, взятая из нашей предыдущей работы /1/.

Большая часть кинетических данных относится к спиртовой ($RO_2 + RO^-$, $R = CH_3, C_2H_5, t-C_4H_9$) или водной ($2_2O, 2O^- + 2_2O$) средам. В некоторых случаях использована также система основной реагент-спирт-ДМСО или раствор амида щелочного металла в жидком аммиаке. Из полученных данных следует, что, хотя для отдельных представителей рассматриваемой серии соединений наблюдается дифференцирующий эффект среды, как правило, замена растворителя вызывает почти постоянный, мало зависящий от природы субстрата сдвиг констант скорости, который элиминируется при сопоставлении их относительных значений. Чтобы представить CH -кислотность исследуемых соединений в общей шкале, для ряда из них кинетика дейтерообмена измерена в нескольких средах. В качестве коррелируемой переменной использована величина $\lg f = \Delta \lg k$, рассчитанная относительно толуола как стандартного соединения. Тот факт, что ход изменения кинетической CH -кислотности в отдельных группах соединений передается практически одинаковыми корреляционными соотношениями, указывает на возможность рассматривать их в рамках единой реакционной серии (рис.1). Корреляционное соотношение, которое охватывает подавляющее большинство суммированных в табл.1-5 данных, имеет вид^{х)}

$$\lg f = 0,5 + 14,6 \Sigma \sigma^- \quad (1)$$

$$(Z=0,987, S=1,1, n=70)$$

^{х)} Наблюдаемые для отдельных соединений отклонения от корреляционной прямой, по-видимому, частично связаны с неполной сопоставимостью данных, полученных различными авторами; они могут быть, кроме того, следствием идущих в растворе побочных химических процессов, а также проявлением дифференцирующего эффекта растворителя.

Обработка кинетических данных в рамках двухпараметровой корреляции

$$\lg f = -0,3 + 15,6 \sum \sigma_1 + 14,8 \sum \sigma_2^- \quad (1a)$$

(R = 0,985 ; S = 1,1 , n = 41)

подтверждает почти одинаковую чувствительность реакционного центра к индукционному и резонансному (М,С-эффекты) влияниям заместителей.

В уравнении (1) уточнено по сравнению с ранее установленным /1/ значение реакционной константы ρ . Это уточнение не затрагивает основных выводов работы /1/ о границах применимости найденных корреляций и об особенностях механизма электронных влияний заместителей на обменную способность различных групп замещенных метанов и сходных соединений. В сделанные ранее выводы должны быть внесены лишь следующие коррективы:

а) Заместитель, непосредственно связанный с метильной группой, влияет на скорость ее обмена почти в два раза сильнее, чем в серии замещенных толуолов /11/

$$(\rho_{\text{CH}_3\text{X}} / \rho_{\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{X}} \approx 1,9).$$

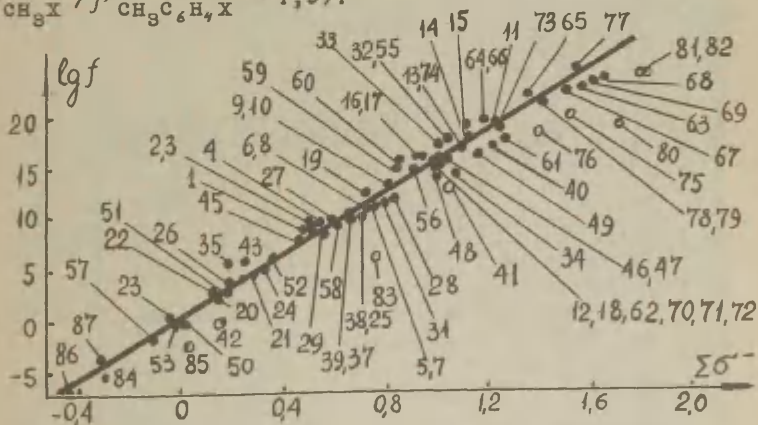


Рис.1. Ход изменения кинетической СН-кислотности замещенных метанов и сходных соединений.

○ - Соединения, не включенные в корреляционную обработку.

Таблица 1

Изотопный обмен водорода в галогидзамещенных метанах и сходных соединениях.

№ пп	Соединение	Среда ¹⁾	t, °C	k · 10 ⁵ , сек ⁻¹	Относитель- ная скорость	lg f ²⁾	Σб ³⁾	Литера- тура
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	CH ₂ Cl	A (1H)	36	0,02	8,0 · 10 ⁻⁷	8,9	0,52	/7/
2	CH ₂ Br ₂	A (1H)	36	0,23	1,0 · 10 ⁻⁵	10,0	0,54	/7/
3	CH ₂ I ₂	A (1H)	36	0,25	1,0 · 10 ⁻⁵	10,0	0,54	/7/
4	CF ₃ H	A (0,2H)	70	0,1	8,0 · 10 ⁻⁶	9,9	0,51	/3/
5	CF ₃ CF ₂ H ⁴⁾	A (0,3H)	85 70 55 25	35,0 9,2 2,3 0,15	1,3 · 10 ⁻⁴	11,1	0,76	-
6	CF ₃ (CF ₂) ₃ H ⁴⁾	A (0,3H)	85 70 55 25	13,0 3,0 0,63 0,03	3,2 · 10 ⁻⁵	10,5	0,76	-
7	CF ₃ (CF ₂) ₅ H ⁴⁾	A (0,3H)	85 70 55	20,0 3,8 0,57	1,2 · 10 ⁻⁴	11,2	0,76	-
8	CF ₃ (CF ₂) ₆ H	A (0,3H)	70	2,9	3,1 · 10 ⁻⁴	10,5	0,76	/3/
9	CF ₃ CFH ₂ ⁴⁾	A (0,03H)	25	0,4	4,0 · 10 ⁻³	12,6	0,85	-
10	(CF ₃) ₂ CH ₂ ⁴⁾	A (0,03H)	25	0,6	5,0 · 10 ⁻³	12,7	0,84	-

1	2	3	4	5	6	7	8	9
11	$(CF_3)_3CH$	A(0,001н)	45		$8,0 \cdot 10^3$	18,9	1,26	/3/
12	$(CF_3)_2CHF$	A(0,001н) Б	37			15,0	1,01	/3/ /2/
13	$(CF_3)_2CHBr$	Б	37	-	2600	18,4	1,11	/2/
14	$(CF_3)_2CHCl$	Б	37	-	756	17,9	1,10	/2/
15	$(CF_3)_2CHI$	Б	37	-	179	17,3	1,11	/2/
16	CF_3CHCl_2	Б	37	-	2,7	15,4	0,94	/2/
17	CF_3CHBr_2	Б	37	-	3,5	15,6	0,96	/2/
18	$(CF_3)_2CHC_6H_5$	Б	37	-	1,2	15,1		/2/
19	CH_3COOCH_3	A(0,042н) E(0,57н)	25 35 25	0,6 4,1 48,0	$4,0 \cdot 10^{-3}$			
						12,6	0,74	-

1) В табл. 1-5 приняты следующие обозначения: А- $CH_3ONa+CH_3OH$; Б- $0,08н(C_2H_5)_3N+(CH_3OH+DMCO-2_6)(1:1)$; В- KNO_2+N_2 ; В'- KNH_2+NH_3 ; Г- $0,1н C_2H_5OK+(C_2H_5OH+DMCO-2_6)(1:5)$; Г'- $0,1н C_2H_5OK+(C_2H_5OH+DMCO)(1:5)$; Д- $0,1н t-BuOK+t-BuOH(^8H)$; Е- $C_2H_5OK(Na)+C_2H_5OH$; Е'- $C_2H_5OK(Na)+C_2H_5OH$; Ж- NH_3 . В скобках приведена концентрация основания. 2) При вычислении величин $lg f$ в качестве промежуточного стандартного соединения использован метилацетат (№19), константы скорости дейтериеобмена которого сопоставимы с таковыми и для соединений №№ 1-12 и для толуола (№42 в табл. 4). 3) Для галогенидов CH_3X = CH_3^0 ; для CF_3 -заместителя использовано эффективное значение $\sigma = 0,42$ (вычислено из уравнения (1)). 4) Измерения выполнены нами при участии В.П. Душиной.

Таблица 2

Изотопный обмен водорода в серасодержащих соединениях

№ п/п	Соединение	Среда 1)	$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa \cdot 10^5$, сек^{-1}	$\lg f$	$\Sigma \sigma^-$	Литера- тура
1	2	3	4	5	6	7	8
20	CH_3SCH_3	2) Г	150	0,49	-1,3		—
		В (0,45н)	0	30,0	-1,3		/5/
		2) Д	180				—
			160	0,02	2,1	0,17	—
21	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}_3$	В' (0,01н)	-60	130,0	4,2	0,29	/5/
		2) Г	125	11,0			
			110	2,3	(2,0)		—
			95	0,45			
		2) Д	138	1,1			—
			120	0,24	4,1		
22	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}_2\text{CH}_3$	В' (0,06н)	-60	14,0	2,6	0,14	/5/
23	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}(\text{CH}_3)_2$	В' (0,06н)	-60	0,06	0,15	-0,01	/5/
24	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{CH}_2$	Д	120	12,5	5,2	0,34	/5,6/
25	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{CS}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Е' (0,1н)	50	0,35	8,8	0,53	/6/
26	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{CS}(\text{C}_2\text{H}_5)$	Д	138	0,47	3,7	0,21	/5/
			120	0,31			
27	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{CH}_2$	2,3) Е (0,1н)	70	7,5	9,9		—
			55	1,1			
			40	0,14			
		Ж	120	0,6	10,1	0,58	/5/

1	2	3	4	5	6	7	8
28	$(C_6H_5S)_3CH$	Ж	120	20,0	11,4	0,87	/5/
29	$(C_2H_5S)_3C\alpha$	Д Е' (0,1н)	138	$7,0 \cdot 10^3$	7,9	0,48	/6/
			120	$2,5 \cdot 10^3$			
			60	36,0			
			100 80 50	15,9 1,74 0,038			
30	CH_3SOCH_3 2)	Е (0,1н)	50 25	3,0 0,25	10,0	0,73	/1/
31	$C_6H_5SOC\alpha_3$ 2,3)	Е' (0,1н)	65 50 35	21,0 4,1 0,77	11,0	0,83	
32	$CH_3SO_2CH_3$ 2)	Е (0,1н) α_2O	0 25	5,0 0,0033	17,7 16,7	1,05	/1/
33	$C_6H_5SO_2C\alpha_3$ 2)	Е' (0,1н)	0	11,0	18,0	1,05	
34	$(CH_3)_3S^+J^-$ 2)	$0,26н O\alpha^- + \alpha_2O$	26,8	3,0	13,2	1,16	/1/

1) См. примечание в табл. 1. 2) Измерения выполнены нами. 3) Параметры активации (Е, ккал/моль; $\lg A$): для соединений № 21 (31,3; 13,2), № 27 (28,3; 13,9), № 31 (22,8; 11,0).

Таблица 3

Изотопный обмен водорода в фосфорсодержащих
соединениях /9/.

№ пп	Соединение	Среда 1)	$\lg f$	σ^-
35	$(\text{CH}_3)_3\text{P}$	$\text{E}(0,57\text{H})$		0,
36	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_3$	$\text{E}(0,57\text{H})$	4,7	0,26
37	$(\text{CH}_3)_3\text{PO}$	$\text{E}(0,57\text{H})$	8,7	0,62
38	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$	$\text{E}(0,57\text{H})$	9,3	0,68
39	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{CH}_3$	$\text{E}(0,57\text{H})$	8,4	0,62
40	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})]_2\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$	17,3	1,26 ²⁾
41	$(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{T}^-$	$0,26\text{H } 20\text{H}_2\text{O}$	12,2	1,06

1) См. примечание к табл.1. 2) $\Sigma \sigma = \sigma^- + \sigma^0$

б) Соотношение (1) удовлетворительно передает ход изменения СН-кислотных свойств сульфоксидов и фосфин-оксидов (№№ 30, 31, 37-39). Некоторое "занижение" экспериментальных значений констант скорости дейтериеобмена метильной группы, присоединенной к формально заряженной группировке (№№ 34, 41, 83), сохраняется и в этом случае, однако при использовании уточненной корреляционной зависимости степень их отклонения заметно уменьшается. Полученные результаты, в целом, согласуются с заключением о независимом и аддитивном характере электронных влияний заместителей. Нарушения аддитивности возникают либо вследствие эффекта насыщения, который может иметь место при наличии у реакционного центра двух сильных электроноакцепторных заместителей; либо из-за возможности проявления "α-эффекта" галоидов /1,12,13/, обусловленного аномальным усилением их электронодонорных свойств в тех случаях, когда у реакционного центра одновременно находится сильный -С-заместитель (№№ 69,75,76,80-82). В соответствии со сказанным удовлетворительное описание по уравнениям (1) и (1а) суммарного электронного влияния двух -С-заместителей (кроме двух нитрогрупп) достигается лишь при

Изотопный обмен водорода α -СН-связей в α -замещенных бензилах¹⁾. Таблица 4

№ пп	Соединение	Среда ²⁾	t, °C	k · 10 ⁵ , сек ⁻¹	E	lg A	-lg k ₂₅ ³⁾	lg f	ε _x ⁻	Способ синтеза
1	2	3	4	5	6	7	8.	9	10	11
42	C ₆ H ₅ CH ₃	Г Г' E(0,57H) B(0,03H Na) B(0,05H K)	150 135 120 150 25 -30 -45 -35 -45	10,0 2,3 0,49 6,5 - 2,0 0,5 6,9 1,8	33,7 - - -	13,4 - -	(11,3) ⁴⁾ 15,9 ⁵⁾	0	0	-
43	C ₆ H ₅ CH ₂ SCCH ₃	E(0,57H)	125 110	11,0 2,1	32,8	14,1	10,0	5,9	0,17	/14,15/
44	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂	E(0,57H)	90 75	11,0 2,2	29,3	12,7	8,8	7,1	-	-
45	C ₆ H ₅ CH ₂ SC ₆ H ₅	Г E(0,57H)	10 90 75 60	94,0 11,0 2,5 0,56	- 23,9	- 10,4	(9,6) 7,1	(9,6) 8,8	0,29	/16/
46	C ₆ H ₅ CH ₂ SO ₂ CH ₃	E(0,002H)	10 -5	130,0 18,0	17,3	10,4	(-0,27) ⁴⁾	16,2	1,05	/17/
47	C ₆ H ₅ CH ₂ SO ₂ C ₆ H ₅	E(0,002H) E(0,1H)	-5 -20 0	66,0 11,0 420	(16,0)(9,9)	(-0,65) ⁴⁾	16,5	1,05	/17/	
48	C ₆ H ₅ CH ₂ SOCH ₃	E(0,1H)	0	4,7	-	-	-	13,4	0,83	/18/
49	C ₆ H ₅ CH ₂ CN	E(0,002H)	0	40,0	-	-	-	16,0	0,99	-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
50	$C_6H_5CH_2OC_2H_5$	Г	160 145 130 180	13,0 3,2 0,58 н е т	35,8	14,2	(12,0) ⁴⁾	-0,7	-0,16	
		Е(0,57н)		о б м е н а						
51	$C_6H_5CH_2OC_6H_5$	Г	110 95 80 180 140	7,5 1,4 0,25 4,0 0,74	30,5	13,3	(9,1) ⁴⁾	(2,2)		/19/
		Е(0,57н)		(33,2)	(11,6)	12,8	3,1	0,02		
52	$(C_6H_5)_2CH_2$	Г	45 30 18	14,0 2,6 0,58	21,4	10,9	(4,8) ⁴⁾	(6,5)		
	/23/	Е(0,57н)		30,1	12,2	9,9	6,0	0,19	-	
53	$C_6H_5CH_2CH_3$	Г	135	0,93	-	-	-	-0,4	-0,15	-
54	$(C_6H_5CH_2)_2$	Г	140	3,3	-	-	-	0,4	-	-
55	$C_6H_5CH_2COC_6H_5$	Е(0,002н)	-20 -35	64,0 18,0	-	-	-	17,0	0,87	/20/
56	$C_6H_5CH_2COOC_2H_5$	Е(0,01н)	0	(40,0)	-	-	1,1	14,8	0,74	-
57	$C_6H_5C\equiv C(CH_3)_2$ /5/	В'	-	-	-	-	-	-1,6	-0,30	-
58	$(C_6H_5)_3CH$ /23/	Е(0,57н)	90 75	0,97 0,22	-	-	8,1	7,8	0,38	-

1) Измерения выполнены совместно с Ю.Л.Каминским. 2) См. примечание к табл.1.

3) Среда Е. 4) Среда Г. 5) Вычислено из соотношения Гамметта /11/.

Таблица 5

Изотопный обмен водорода в некоторых замещенных метанах.

№ пп	Соединение	Среда	t_f	$\Sigma \delta$
1	2	3	4	5
59	CH_3COCH_3	D_2O $\text{D}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O}$	14,9	0,87 ¹⁾
60	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	$\text{D}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O}$ $0,001\text{н } \text{C}_2\text{H}_5\text{OK} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$	15,3	0,87 ¹⁾
61	CH_3NO_2	D_2O	17,3	1,27
62	CH_3CN	D_2O	15,0	0,99
63	$\text{CH}_2(\text{CN})_2$	D_2O	22,3	1,62 ²⁾
64	$\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	D_2O	19,6	1,22 ¹⁾
65	$\text{CH}_2(\text{COCH}_3)_2$	D_2O	22,4	1,37 ²⁾
66	$\text{CH}(\text{COCH}_3)_2\text{CH}_3$	D_2O	20,1	1,22 ²⁾
67	$\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{NO}_2$	D_2O	22,0	1,52 ²⁾
68	$\text{CH}_2(\text{CH}_3\text{CO})\text{NO}_2$	D_2O	23,1	1,65 ²⁾
69	$\text{CH}(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{Bz}$	D_2O	22,6	1,64 ²⁾
70	$(\text{CH}_3\text{CO})\text{CH}_2\text{Cl}$	D_2O	15,2	0,99
71	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{C}_2\text{H}_5$	D_2O	15,2	0,99
72	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHNO}_2$	D_2O	14,8	1,01
73	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO}_2$	D_2O	18,7	1,27
74	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	D_2O	16,8	1,12
75	BzCH_2NO_2	D_2O	19,6	1,53
76	$\text{CH}(\text{CH}_3\text{CO})\text{Cl}_2$	D_2O	18,1	1,41
77	$\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$	D_2O	24,1	1,56 ³⁾
78	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{NO}_2)_2$	D_2O	21,0	1,43 ³⁾

1	2	3	4	5
79	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)_2$	D_2O	21,1	1,41 ³⁾
80	$\text{FCH}(\text{NO}_2)_2$	D_2O	18,4	1,73
81	$\text{BrCH}(\text{NO}_2)_2$	D_2O	23,9	1,83
82	$\text{ClCH}(\text{NO}_2)_2$	D_2O	23,8	1,82
83	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{J}^-$	$0,26\text{н } \text{D}_2\text{O}^- + \text{D}_2\text{O}$	6,2	0,77
84	CH_3OCH_3	$0,7\text{н } \text{KNH}_2 + \text{NH}_3$	-5,9 ⁴⁾	-0,27
85	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCN}_3$	$0,06\text{н } \text{KNH}_2 + \text{NH}_3$	-2,5	0,02
86	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$0,6\text{н } \text{KNH}_2 + \text{NH}_3$	-6,8 ⁴⁾	-0,44
87	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCN}_3$	$0,06\text{н } \text{KNH}_2 + \text{NH}_3$	-3,7	-0,29°

1) Вычисляемые из соотношения (1) эффективные σ^- -постоянные SOCH_3 - и SOC_6H_5 -заместителей ($\sim 1,0$) выше табличных. Аналогичное усиление электроноакцепторных свойств имеет место при дейтерообмене CH_3 -группы в серии замещенных толуолов: для 4-метилбензофенона $\lg k_{25^\circ} = -6,6$ в растворе $0,57\text{н } \text{C}_2\text{H}_5\text{OK} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$, ($\rho = 7,6 / 11$). 2) $\Sigma \sigma = \sigma_{\text{R-X}}^- + \sigma_{\text{R-Y}}^\circ$; 3) $\Sigma \sigma = 2\sigma_{\text{R-NO}_2}^\circ + \sigma_{\text{R-Y}}^\circ$. 4) Пересчитано относительно константы скорости дейтерообмена толуола (№42) в растворе $\text{KNH}_2 + \text{NH}_3$.

противопоставлении величины $\lg f$ сумме $(\sigma_{\text{R-X}}^- + \sigma_{\text{R-Y}}^\circ)$ -постоянных (№№ 40, 63-68, 73); электронный эффект двух нитрогрупп в динитрометане и его производных (№№ 77-79) приближенно передается суммой двух σ° -постоянных.

В дополнение к выводам предыдущей работы /1/ следует указать на проявление в обменной реакции α -замещенных бензилов отчетливо выраженного электроноакцепторного эффекта фенильной группы (эффективное значение σ^- , вычисляемое из соотношения (1), равно 0,17). Как известно (см., например, /21, 22/), фенильное кольцо способно к проявлению электронной амфотерности, которая зависит от природы реакционного центра и типа реакционной серии. Электроноакцепторное действие фенильного кольца

в реакции дейтерообмена определяется наряду с его индукционным влиянием возможностью более эффективной де-локализации π -электронной плотности с электронодонорного sp^2 -гибридного атома углерода в карбанионном переходном состоянии типа $C_6H_5CH^-X$ на ароматический цикл.

Экспериментальная часть

Для исследования применялись либо продажные препараты, либо соединения, синтезированные по известным в литературе прописям (ссылки на способ получения указаны в табл.4). Методика изучения обменной реакции описана ранее /23/. Содержание дейтерия определяли методом низковольтовой масс-спектрометрии. Как правило, масс-спектрометрический анализ проводился по молекулярному иону; для соединений 5,6,7,10,48 - по осколочным ионам, массы которых были равны 51,51,51,133,138, соответственно.

Л и т е р а т у р а

1. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.В.Кирова, А.И.Беляшова, Реакц.способн.орг.соед., 8, 787 (1971).
2. K.J.Klabunde, D.J.Burton, J.Am.Chem.Soc., 94, 5985 (1972).
3. S.Andreades, J.Am.Chem.Soc., 86, 2003 (1964).
4. J.Hine, L.G.Mahone, C.L.Liotta, J.Am.Chem.Soc. 89, 5911 (1967).
5. А.И.Шатенштейн, Е.А.Гвоздева, ТЭХ, 1, 352 (1965).
6. S.Oae, W.Tagaki, A.Ohno, Tetrahedron, 20, 417, 427 (1964).
7. J.Hine, R.B.Duke, E.F.Gold, J.Am.Chem.Soc., 91, 2316 (1969).
8. A.I.Shatenstein, E.A.Gwosdewa, Tetrahedron, 25, 2749 (1969).
9. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, Б.Б.Алипов, А.И.Беляшова, А.В.Кирова, Н.С.Колодина, Реакц. способн. орг. соед., 11, 443 (1974).
10. В.Н.Сеткина, Т.Я.Медведь, М.И.Кабачник, Изв.АН СССР (сер.хим.), 1967, 1399.

11. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.В.Кирова, Реакц. способн. орг.соед., 9, 195 (1972).
12. H.G.Adolph, R.E.Oesterling, M.E.Sitzmann, J.Org.Chem., 33, 4296 (1968).
13. A.Streitwieser, F.Mares, J.Am.Chem.Soc. 90, 2444 (1968).
14. H.Gilman, M.J.Beaber, J.Am.Chem.Soc., 47, 1449 (1925).
15. Общий практикум по органической химии (перевод с нем., ред. А.Н.Кост), Изд. "Мир", М., 1965, 191.
16. R.L.Shriner, H.L.Struck, W.J.Jorison, J.Am.Chem.Soc., 52, 2060 (1930).
17. J.Büchi, M.Prost, H.Eichenberger, R.Leberherr, Helv. Chim.Acta, 35, 1527 (1952).
18. S.Hünig, O.Boer, Ann., 579, 23 (1953).
19. W.F.Short, M.L.Stewart, J.Chem.Soc., 1929, 554.
20. Р.Картер, Д.С.Крейг, Синтезы органических препаратов, 12, 22 (1964).
21. L.M.Stock, H.C.Brown, Adv.Phys.Org.Chem., 1, 35 (1963).
22. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, Н.С.Колодина, Реакц. способн. орг.соед., 11, 415 (1974).
23. Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, И.Ф.Тупицын, Реакц. способн. орг.соед., 5, 70 (1970).
24. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, Л.С.Эфрос, в сб. "Химия и технология изотопов", вып. 56, 113 (1967), Изд. "Химия".

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ВОДОРОДА АЛКИЛЬНЫХ ГРУПП В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ФОСФОРА И МЫШЬЯКА

Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, Б.Б.Алипов, А.И.Беляшова,
А.В.Кирова, Н.С.Колодина.

Государственный институт прикладной химии, Ленинград

Поступило 5 августа 1974 г.

На основании результатов изучения кинетики основного дейтерообмена алкильных и алкилфенильных производных фосфина, арсина, соответствующих им оксидов, сульфидов, солей фосфония и арсония, дополненных измерениями некоторых ИК- и ПМР-спектроскопических характеристик, обнаруживающих селективную чувствительность к электронным эффектам различной природы, проведен анализ влияния структурных факторов и свойств среды на кинетическую СН-кислотность органических соединений фосфора и мышьяка.

Хотя химия органических соединений фосфора и мышьяка широко изучается многими авторами с использованием разнообразных физических и химических методов /1-15/, проблема механизма электронных взаимодействий в них еще далека от своего решения. С целью получения дополнительной информации по этому вопросу в настоящей работе исследовано влияние факторов электронного строения на скорость основного дейтерообмена метильной группы и некоторые спектроскопические характеристики третичных метилфенилфосфинов и арсинов, соответствующих им оксидов, сульфидов и "ониевых" соединений.

Имеющиеся в литературе результаты измерений кинетической СН-кислотности фосфорорганических соединений (ФОС) /11, 14, 15/ неполны и трудно сопоставимы между собой из-за больших различий в условиях эксперимента; данные о подвижности водорода алкильных групп в мышьяк-органических соединениях (МОС) ограничены единственным соединением - тетраметиларсоний иодидом /15/.

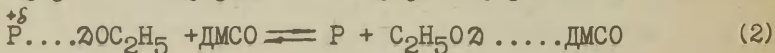
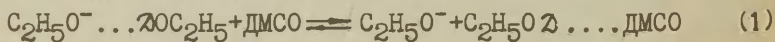
Настоящая работа является составной частью проводи-

мого нами комплексного изучения кинетических и спектроскопических параметров СН-кислот различного строения /16-20/.

Результаты и их обсуждение.

Большая часть данных по кинетике дейтерообмена получена для спиртового раствора алкоголята калия; в отдельных случаях в качестве обменивающей среды использованы водная щелочь, спиртовый раствор алкоголята калия с добавкой диметилсульфоксида (ДМСО) или раствор амида натрия в жидком аммиаке. Результаты кинетического исследования представлены в табл.1 и 2.

Фосфорорганические соединения. При оценке относительной подвижности водорода алкильных групп по данным табл.1 следует принимать во внимание возможность проявления дифференцирующего эффекта растворителя. Как видно из табл.1, добавление ДМСО к спиртовому раствору алкоголята калия приблизительно в десять раз повышает скорость дейтерообмена триметилфосфиноксида, но почти не сказывается на течении обменного процесса в триметилфосфине. Наблюдаемый характер зависимости скорости дейтерообмена от свойств среды, по-видимому, связан с наличием в молекулах ФОС основного центра (атом Р или Р(О)-группа), степень специфической сольватации которого молекулами спирта изменяется под влиянием ДМСО. Как и в исследованном ранее случае азотсодержащих гетероциклов /20/, поведение которых в этом отношении аналогично ФОС, два типа взаимодействия ДМСО с участниками обменного процесса должны быть приняты во внимание при интерпретации полученных результатов:



При этом, если десольватация алкоголят-иона (равновесие 1) увеличивает его нуклеофильность и тем самым скорость реакции, то десольватация субстрата (равновесие 2), ведущая к понижению положительного заряда на атоме фосфора, приводит к противоположному эффекту. Роль равнове-

Таблица 1

Изотопный обмен водорода алкильных групп в ФОС.

№ пп	Соединение	Среда ¹⁾	t, °C	κ.10 ⁵ , сек ⁻¹	Е, ккал/моль	lgA	-lgκ _{25°}	lgf	Спо- со- бы синте- за
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	(CH ₃) ₃ P	A(0,57н) Б	160 150	0,4 0,26	-	-	-	5,0 (-1,4)	/21/
2	(C ₆ H ₅) ₂ P(CH ₃)	A(0,57н)	160	0,2	-	-	-	4,74	/22/
3	(CH ₃) ₃ PO	A(0,1н) Б B(0,25н)	115 95 80 75 60 45 135 120 105	17,0 3,1 0,76 10,0 1,9 0,28 8,5 2,4 0,62	24,2 26,1 27,6	9,8 12,4 10,7	7,9 6,8 9,5	8,7 (4,5)	/23/
4	(C ₆ H ₅) ₂ P(O)CH ₃	A(0,1н)	115 105 90	9,1 3,8 1,0	27,8	13,0	7,4	9,3	/24/
5	(C ₆ H ₅) ₂ P(S)CH ₃	A(0,1н)	95 85 70	9,5 3,2 0,51	29,3	13,2	8,3	8,4	/25/
6	(CH ₃ CH ₂ [*]) ₃ PO	A(0,1н)	180 160	3,4 0,54	-	-	-	5,8	-
7	(C ₃ H ₇ CH ₂ [*]) ₃ PO	A(0,1н)	180 160	3,0 0,78	-	-	-	6,0	-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
8	$[(C_6H_5)_2P(O)]_2CH_2$	$C_6H_5NH_2$	50	3,7 ²⁾	-	-	-	17,4	-
9	$[(CH_3)_4P]^+J^-$	В (0,25н)	25	0,2 ³⁾	-	-	-	12,2 ³⁾	-
10	$[C_6H_5P(CH_3)_3]^+J^-$	В (0,25н)	25	3,2 ³⁾	-	-	-	13,4 ³⁾	-
11	$[(C_6H_5)_2P(CH_3)_2]^+J^-$	В (0,25н)	20	9,7	-	-	-	(14,2) 14,5 ³⁾	/26/
12	$[(C_6H_5)_3PCl_3]^+Bz^-$	В (0,01н)	20 10 1	8,0 1,6 0,26	26,5	15,7	3,7	15,5	-
13	$C_6H_5CH_3$ /16/	А (0,57н) Б	- -	- -	- -	- -	15,9 11,3	0	-

1) Принятые обозначения: А - $C_2H_5OK + C_2H_5O_2$; Б - 0,1н $C_2H_5OK + (C_2H_5O_2 + ДМСО - 2_6)(1:5)$; В - $NaOH + 2_2O$. 2) Взято из работы /27/; чтобы оценить k_f , нами в тех же условиях измерена скорость дейтериеобмена нитрометана ($k = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{сек}^{-1}$); для последнего величина $k_f = 17,3$ /18/. 3) Значение k_f оценено по данным работ /14,15/. Согласно /14/ константы скорости дейтериеобмена соединений РР 9-12 в растворе водной щелочи относятся друг к другу как $k_9:k_{10}:k_{11}:k_{12} = 1:17:240:2400$. 4) При дейтериеобмене $(C_6H_5)_2PCl_3$ и $C_6H_5P(Cl_3)_2$ с раствором $KNH_2 + NH_3$ ($-30^\circ C$) значения k_f равны 1,4 и 1,1, соответственно /11/.

Таблица 2

Изотопный обмен водорода алкильных групп в МОС

Соединение	Среда ¹⁾	$t, ^\circ\text{C}$	$k \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$	$\lg f$
$(\text{CH}_3)_3\text{As}$	A (0,57н)	160	$0,01^{(2)}$	-
$\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{CH}_3)_2$	A (0,57н)	160	$0,01$	-1,0
	Г	20 0	$22,0$ $2,3$	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{F})(\text{CH}_3)_2$	A (0,1н)	110	$11,0^{(3)}$	8,8
		95	$3,1$	
		80	$0,68$	
$(\text{CH}_3\text{CH}_2^*)_3\text{AsO}$	A (0,1н)	160	3,2	(6,3)
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{CH}_3)_3]^{+}\text{J}^{-}$	B (0,29н)	62	$4,2^{(4)}$	12,9
		45	$0,32$	

1) Обозначения см. в табл. 1; Г-0,03н $\text{NaNO}_2 + \text{NO}_3$.

2) Не наблюдается обмена в течение 60 часов.

3) $E=24,5$ ккал/моль; $\lg A=10,1$.4) Для $(\text{CH}_3)_4\text{As}^{+}\text{J}^{-}$ в тех же условиях $k=7,2 \cdot 10^{-6} \text{сек}^{-1}/5/$.

сия (2) тем существеннее, чем выше основность субстрата

Судя по данным, полученным для триметилфосфина, влияния добавок ДМСО на положение равновесий (1) и (2) практически полностью компенсируют друг друга. В случае фосфиноксида, где основность, а, следовательно, и специфическая сольватация субстрата заметно ниже^{х)}, эффект десольватации алкоголят-иона оказывается более существенным. Последний определяет ускорение обменного процесса в целом, которое, однако, меньше, чем в случае ароматических соединений, практически не способных к проявлению основных свойств^{хх)}.

х) Величины pK_a триметилфосфина и его окиси как оснований равны 8,7 и 0, соответственно /28/.

хх) Укажем в качестве примера, что аналогичное изменение состава среды повышает скорость дейтерообмена метильных производных нафталина /19/ и α -замещенных бензолов /18/ в 10^3 - 10^4 раз.

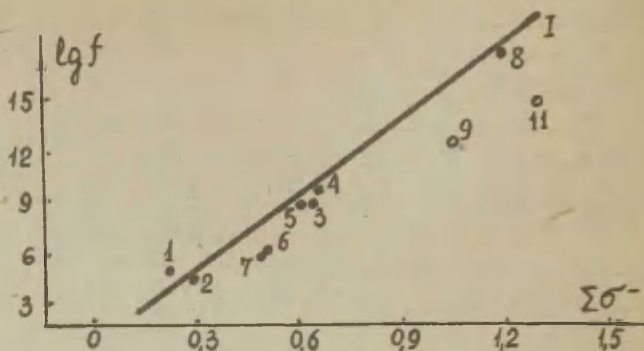


Рис.1. Зависимость между относительными константами скорости дейтерообмена и нуклеофильными σ^- -постоянными.

Нумерация точек соответствует табл.1. Прямая 1 отвечает уравнению (3).

Как видно из рис.1 и табл.1, где даны приведенные к сопоставимым условиям эксперимента значения констант скорости дейтерообмена ($\lg f = \Delta \lg k$), рассчитанные относительно толуола как стандартного соединения, кинетическая кислотность метильных групп варьирует в зависимости от особенностей электронного строения в весьма широких пределах ($\Delta \lg k = 10$). Ход изменения констант скорости в целом передается корреляционным соотношением (3), установленным для дейтерообмена замещенных метанов /18/^{xxx}):

$$\lg f = 0,5 + 14,6 \Sigma \sigma^- \quad (3)$$

При этом, как и ранее /17, 18/, метильные и метилфенильные производные элементов IV-VI групп рассматриваются как производные метана CH_3X , где X - сложный заместитель $(\text{CH}_3)_n\text{M}$ или $(\text{C}_6\text{H}_5)_m\text{M}(\text{CH}_3)_{n-m}$ (в данном случае M - атом

^{xxx}) Как и для других "ониевых" соединений /17/, экспериментальные значения констант скорости дейтерообмена метильной группы в солях фосфония несколько ниже ($\Delta \sigma^- \approx 0,3$) ожидаемых из соотношения (3). Одной из возможных причин этого является влияние внешнесферного аниона, частично компенсирующего положительный заряд на атоме фосфора /8, 9, 17/.

трех- или пятивалентного фосфора или фосфорсодержащая группировка).

Необходимость применения нуклеофильных σ^- -постоянных свидетельствует о том, что обменная способность метильной группы, непосредственно примыкающей к атому фосфора, определяется суммарным электронным влиянием (J-, M-, C-эффекты) фосфорсодержащего заместителя.

В соответствии с представлением об отсутствии или незначительности электронодонорного эффекта p, π -сопряжения в ФОС /1/ все исследованные соединения обменивают водород метильных групп на дейтерий растворителя с большей скоростью, чем метан. Получение более подробной информации об относительной роли индукционного и резонансного эффектов в механизме активации обменного процесса требует знания различных видов σ^- -констант фосфорсодержащих заместителей. В настоящее время известен ряд способов их определения /1, 4-8/. К сожалению, имеющиеся наборы σ^- не являются достаточно полными; кроме того, значения некоторых констант рассчитаны единственным методом и, естественно, нуждаются в независимой проверке. С целью получения дополнительных данных по этому вопросу мы использовали для оценки σ^- -постоянных фосфорсодержащих заместителей некоторые спектроскопические реакционные серии, обнаруживающие селективную чувствительность к электронным эффектам различной природы.

Постоянные σ_R^0 рассчитаны нами из корреляционных уравнений, отражающих их связь с интенсивностью полос "скелетных" колебаний ароматического кольца монозамещенных бензолов /29, 30/:

$$A_{cc} = 17600 (\sigma_R^0)^2 + 100 \quad (4)$$

Оценка значений индукционных σ_J -постоянных произведена на основе предположения о возможности распространения на исследуемую серию ФОС установленной Молиным и сотр. /31/ зависимости между величиной химического сдвига протонов в замещенных метанах и индукционными постоян-

ными Тафта^x):

$$\sum \sigma^* = 0,92 + 0,85 \delta_{\text{CH}} \quad (5)$$

Постоянные σ_n^0 вычислены из корреляционных соотношений, описывающих ход изменения интенсивности полосы симметричного СН-колебания метильной группы в ИК-спектрах монозамещенных метанов /17/:

$$(A_{\text{CH}}^{\text{S}})^{1/2} = 24,7 - 26,4 \sigma_n^0 \quad (6)$$

Необходимые для вычисления σ^* -констант данные по ИК-спектроскопическим параметрам исследуемых ФОС получены в настоящей работе (табл.3); взятые из литературы значения δ_{CH} для $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$, $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{J}^-$ равны 0,9, 1,9, 2,5, соответственно /21,32,33/.

Как видно из табл.4, наши оценки индукционных и резонансных σ^* -постоянных фосфиновых, фосфорильных и тиофосфорильной группировок, в общем, находятся в удовлетворительном соответствии с результатами их определения общепринятыми методами. Более сложной представляется ситуация при вычислении σ^* -постоянных фосфониевых группировок. Значительные расхождения в численных оценках σ^* -постоянных "ониевых" заместителей вызваны прежде всего сильной зависимостью их значений от свойств растворителя /5-9,34/. Уравнение (6), видимо, вообще не пригодно для определения σ^* -постоянных фосфониевых групп не только в силу исключительно высокой чувствительности величины A_{CH} к свойствам растворителя, но и ввиду того факта, что ход изменения A_{CH} в замещенных метанах может быть аппроксимирован линейной зависимостью лишь при значениях σ_n^0 -постоянных, меньших 0,6 /17/. Отмеченные трудности указывают на необходимость дальнейшего уточнения σ^* -постоянных фосфониевых групп по данным других реакционных серий.

x) При определении индукционных постоянных по результатам измерений δ мы пренебрегали поправками на эффекты нелокального экранирования, так как известно /21,32/, что величины последних малы и химический сдвиг в ФОС почти целиком определяется электронным влиянием фосфорсодержащей группировки.

Некоторые ИК-спектроскопические характеристики¹⁾

Таблица 3

РР ПП	Соединение	Растворитель	$\nu_{\text{CH}}^{\text{ас}}$	$\nu^{\text{с}}$	$(\Delta s_{\text{CH}})^{1/2}$	$\nu_{\text{сс}}^{2)}$	$A_{\text{сс}}$
1	$(\text{CH}_3)_3\text{P}$	CCl_4	2960	2898	19,0	-	-
2	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_3$	CCl_4 C_2O_2	2970 2970	2905 2909	18,0 17,3	1592	218
3	$(\text{CH}_3)_3\text{PO}$	CCl_4 C_2O_2	2985 2990	2817 2919	12,0 13,4	-	-
4	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$	CCl_4	2970	2918	9,5	1596	165 ³⁾
5	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{CH}_3$	CCl_4	2988 2956	2918	17,8	-	-
6	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]^+\text{J}^-$	C_2O_2	3000	2920	30,8	-	-
7	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{CH}_3)]^+\text{Bz}^-$	C_2O_2	2990	2915	36,0	1598	265
8	$(\text{CH}_3)_3\text{As}$	CCl_4	2980	2910	26,2	-	-
9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{CH}_3)_2$	CCl_4	2990	2919	27,0	1587	320
10	$\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{S})(\text{CH}_3)_2$	CCl_4	3015	2930	13,1	1617 1585	320
11	$[(\text{CH}_3)_4\text{As}]^+\text{J}^-$	C_2O_2	3017	2930	12,5	-	-
12	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{CH}_3)_3]^+\text{J}^-$	C_2O_2	3015	2925	24,2	-	0

1) ν_{CH} выражены в см^{-1} , A_{CH} и $A_{\text{сс}}$ - в моль.л.см^{-1} . 2) В CHCl_3 . 3) Для $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ $A_{\text{сс}}=143$.

Хотя из представленной в табл.3 совокупности результатов следует, что между абсолютными значениями ϵ - постоянных фосфорсодержащих заместителей имеется некоторый разброс, они дают возможность, опираясь на вытекающее из уравнения (3) равенство реакционных констант $\rho_1 = \rho_R^0 \approx \rho_R^- \approx \rho^+$, подвергнуть полуколичественному обсуждению соотношение вкладов отдельных электронных эффектов в изменение свободной энергии активации обменной реакции.

Полученные данные свидетельствуют о том, что резкое повышение подвижности атомов водорода метильной группы при переходе от родоначального фосфина к соответствующей окиси (или сульфиду) и далее к соли фосфония происходит главным образом за счет индукционного эффекта; по мере роста заряда на центральном атоме фосфора возрастает также роль d -орбитальной стабилизации карбанионного переходного состояния обменной реакции.

Тот факт, что электроноакцепторное влияние $R_2P(O)$ - и $R_2P(S)$ -группировок значительно слабее, чем у "ониевых" заместителей, несомненно является следствием понижения положительного заряда на атоме фосфора за счет электростатического и конъюгационного (p, d -взаимодействие) эффектов присоединенного к нему атома кислорода (или серы). Как известно [2], d -орбитали фосфора расположены весьма благоприятным образом по отношению к связи $P(O)$ фосфиноксида, обеспечивая возможность одновременного перекрывания двух $3d$ -орбиталей с неподеленными парами электронов атома кислорода. По указанной причине d -уровни должны быть относительно мало доступны для связывания с другими радикалами, составляющими электронное окружение атома фосфора. Действительно, судя по тому, что замена электронодонорных метильных радикалов на электроноакцепторные фенильные группировки в метильных производных фосфиноксида оказывает сравнительно слабое ацидифирующее влияние на реакционный центр, активация обменного процесса для рассматриваемых соединений определяется прежде всего электронной природой гетероатомных $P(O)$ - и $P(S)$ -группировок, в существенной степени блокирующих взаимодействия между отдельными валент-

σ -постоянные фосфорсодержащих заместителей^{a)}

Таблица 4

Заместитель	σ_H	σ_F	σ_{Cl}	σ_{Br}	σ_I	σ_{R^O}	σ_{R^-} Д)
1	2	3	4	5	6	7	8
$(CH_3)_2P-$	$\begin{matrix} 0,09^{1)} \\ 0,03^{2)} \end{matrix}$	$0,23^{2)}$	$\begin{matrix} 0,18^{1)} \\ 0,22^{1)} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0,22^{3)} \\ (0,05)^9) \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0,07^{2)} \\ 0,11^{4)} \end{matrix}$	$\begin{matrix} (-0,02)^{2)} \\ 0,08^6) \end{matrix}$	
	$0,06 \pm 0,03$	$0,23$	$0,20 \pm 0,02$	$0,22$	$0,09 \pm 0,02$	$0,08$	$(0,13)$
$(C_6H_5)_2P-$	$\begin{matrix} 0,12^{1)} \\ (0,23)^{2)} \\ 0,11^5) \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0,19^{5)} \\ 0,19^{2)} \\ (0,31)^{2)} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0,25^{1)} \\ 0,32^{1)} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0,26^{3)} \\ 0,20^9) \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0,21^{2)} \\ 0,05^{5)} \\ 0,09^{11)} \end{matrix}$	$\begin{matrix} (-0,01)^{2)} \\ 0,08^6) \end{matrix}$	
	$0,11 \pm 0,01$	$0,19$	$0,29 \pm 0,03$	$0,23 \pm 0,03$	$0,13 \pm 0,08$	$0,08$	$(0,16)$
$(CH_3)_2PO-$	$\begin{matrix} 0,41^{1)} \\ 0,42^{2)} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0,62^{2)} \\ 0,34^{10)} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0,62^{1)} \\ 0,70^{10)} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0,48^{3)} \\ 0,63^8) \\ 0,50^9) \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0,35^{2)} \\ 0,25^{4)} \end{matrix}$	$0,15^{2)}$	
	$0,41 \pm 0,01$	$0,48 \pm 0,14$	$0,66 \pm 0,04$	$0,54 \pm 0,09$	$0,30 \pm 0,05$	$0,15$	$(0,36)$
$(C_6H_5)_2PO-$	$\begin{matrix} 0,43^{2)} \\ 0,38^{5)} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0,62^{2)} \\ 0,50^{5)} \\ 0,53^{5)} \end{matrix}$	$0,68^{1)}$	$\begin{matrix} 0,57^{3)} \\ 0,58^{3)} \\ 0,51^9) \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0,30^{2)} \\ 0,37^{2)} \\ 0,27^{5)} \\ 0,27^7) \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0,14^{2)} \\ 0,09^6) \end{matrix}$	
	$0,41 \pm 0,03$	$0,55 \pm 0,07$	$0,68$	$0,55 \pm 0,03$	$0,30 \pm 0,07$	$0,12 \pm 0,03$	$(0,35)$
$(C_6H_5)_2PS-$	$\begin{matrix} 0,47^{2)} \\ 0,29^{5)} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0,49^{2)} \\ 0,57^{5)} \\ 0,47^{5)} \end{matrix}$	$0,62^{1)}$	$\begin{matrix} (0,26)^{3)} \\ 0,51^9) \\ 0,51^9) \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0,40^{2)} \\ 0,23^{7)} \\ 0,27^7) \end{matrix}$	$0,11^{2)}$	
	$0,38 \pm 0,09$	$0,51 \pm 0,06$	$0,62$	$0,51$	$0,30 \pm 0,1$	$0,11$	$(0,32)$

но не связанными частями молекулы. Аналогичное заключение следует из результатов измерений равновесной СН-кислотности: значение pK_a^{CH} дифенилметилфосфиноксида и диметилфенилфосфиноксида близки между собой и равны (по шкале МСЭД) 31,7 и 31,3, соответственно /35/.

Если, однако, изменение электронного строения имеет место в той части молекулы ΦOC , которая не отделена от реакционного центра атомом фосфора, константы скорости дейтерообмена изменяются в соответствии со свойствами вводимого заместителя. Это хорошо видно из сравнения данных по обменной способности метиленовых групп в симметричных алкилфосфиноксидах:

$HCH_2^*P(O)(CH_3)_2 > CH_3CH_2^*P(O)(C_2H_5)_2 \approx C_3H_7CH_2^*P(O)(C_4H_9)$
Наблюдаемое здесь почти 1000-кратное уменьшение скорости является следствием эффекта дестабилизации переходного состояния реакции под влиянием электронодонорного метильного или н-пропильного заместителя. Факт применимости корреляционного соотношения (3) для описания наблюдаемых изменений констант скорости при их противопоставлении сумме $(\sigma_{R_2P(O)}^- + \sigma_R^+)X$, свидетельствует об аддитивном характере электронных влияний двух заместителей, непосредственно связанных с реакционным центром. В соответствии с /18/ электронное влияние двух -С-заместителей на кинетическую СН-кислотность тетрафенилметилендифосфиндиокиси (F8) коррелируется суммой $(\sigma^- + \sigma^+)$ -констант фосфорильной группы.

В отличие от фосфорильных производных электронное влияние фосфониевых группировок существенно зависит от природы углеводородных радикалов, связанных с положительно заряженным атомом фосфора. Как видно из табл. 1, последовательная замена трех метильных радикалов на фенильные вызывает ускорение обменного процесса метильной

^{X)} Нуклеофильные постоянные $P(O)(C_4H_9)_2$ и $P(O)(C_2H_5)_2$ заместителей неизвестны. Поскольку природа алкильного радикала, связанного с атомом фосфора, мало влияет на суммарный электронный эффект фосфорсодержащего заместителя, для описания электронного эффекта указанных заместителей нами использована σ^- -постоянная $P(O)(CH_3)_2$ -группы.

1	2	3	4	5	6	7	8
$[(CH_3)_3P]^+J^-$	$\left. \begin{matrix} 0,84^1) \\ 0,47^2) \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} 0,63^2) \\ 0,73^2) \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} 1,02^1) \\ 1,14^1) \\ 0,98^{10)} \end{matrix} \right\}$	$0,63^9)$	$\left. \begin{matrix} 0,40^2) \\ 0,43^2) \\ 0,33^2) \\ 0,38^{12)б)} \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} 0,22^2) \\ 0,08^6) \end{matrix} \right\}$	—
	$0,66 \pm 0,2$	$0,68 \pm 0,05$	$1,06 \pm 0,08$	$0,63$	$0,39 \pm 0,06$	$0,14 \pm 0,06$	$(0,67)$
$[(C_6H_5)_2PCN_3]^+J^-$	$1,13^{10)}$	$\left. \begin{matrix} 1,01^2) \\ 0,33^2) \\ 1,39^2) \\ 1,18^{10)} \end{matrix} \right\}в)$	$1,28^{13)}$	—	$\left. \begin{matrix} 0,6^2)в) \\ (1,14)^2)г) \end{matrix} \right\}$	—	—
	$1,13$	$1,1 \pm 0,3$	$1,28$		$(0,6)$		
$[(C_6H_5)_3P]^+Bz^-$	—	—	—	—	$\left. \begin{matrix} 0,75^7) \\ 0,52^{12)} \end{matrix} \right\}$	$0,074^6)$	—
					$0,64 \pm 0,12$	$0,074$	

а) Обозначения реакционных серий, использованных для определения ϵ^- -постоянных :

1) pK_a фенолов /1,38-40/; 2) химический сдвиг F^{19} в ЯМР-спектрах замещенных фторбензолов /5,6,9/; 3) A_{CH}^S в ИК-спектрах замещенных метанов (уравнение 6); 4) δ_{CH} в ПМР-спектрах замещенных метанов (уравнение 5); 5) pK_a бензойных кислот /1,41/; 6) A_{CC} в ИК-спектрах замещенных бензолов (уравнение 4); 7) pK_a замещенных уксусных кислот /4,44/; 8) щелочной гидролиз фенилацетатов /42/; 9) $\epsilon_n^0 = \epsilon_\gamma + \epsilon_n^0$ (из серии 2); 10) δ_{CH} в ПМР-спектрах замещенных толуолов /8/; 11) дейтерообмен Ароматических СН-связей в замещенных бензолах /12/; 12) по данным работы /46/. 13) по данным работы /40/.

б) Для $[(C_4H_9)_3P]^+J^-$. в) Растворитель - ДМСО. г) Растворитель CF_3COCH_3 . д) $\epsilon_n^- = \epsilon^- - \epsilon_\gamma$.

группы в "ениевых" соединениях фосфора более, чем в 2000 раз. Одна из возможных причин наблюдаемого повышения чувствительности состоит в том, что в солях фосфония нет конкуренции между фенильной группой и заместителем, имеющим неподеленную пару электронов, за связывание вакантных d-орбиталей. Замена метильных групп на фенильные сопровождается в данном случае дополнительным смещением электронной плотности с атома фосфора на кольцо, что в свою очередь вызывает сжатие d-орбиталей и усиление их способности к участию в резонансном взаимодействии с реакционным центром +C-типа.

Мышьякорганические соединения. Судя по приведенной в табл. 1-3 совокупности кинетических и ИК-спектроскопических данных, сходно построенные фосфор- и мышьяксодержащие заместители проявляют однородные по своей природе электронные эффекты и потому все изложенное выше для ФОС о роли специфической сольватации и характере изменения вкладов индукционного и резонансного эффектов в общее электронное влияние при увеличении положительного заряда на центральном атоме или при замене метила на фенил относится и к МОС. Вместе с тем из сравнения результатов изучения кинетики обмена водорода алкильных групп в рассматриваемых соединениях следует, что ацидифирующее действие диалкиларсино- и триалкиларсониевой групп выражено слабее, а диалкиларсинильной и диалкилтаоарсинильной групп сильнее, чем у соответствующих фосфорных аналогов^{х)}. В соответствии с выводами работ /12, 13/, в которых еходные закономерности обнаружены при исследовании некоторых других свойств МОС, наблюдаемое понижение СН-кислотности, видимо, связано как с уменьшением индук-

х) Ввиду того, что σ^- -константы мышьяксодержащих заместителей не известны, описание их электронного влияния на величину $\rho_{\text{ф}}$ с помощью корреляционного соотношения (3) пока не может быть проведено. В дополнение к полученным ранее /12, 13/ σ^- -константам мышьяксодержащих заместителей сообщаем значения, вычисленные из уравнений (4) и (6): σ_{R}^0 -константы для $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCH}_3$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{S})\text{CH}_3$ равны -0,09 и 0,44; σ_{R}^0 -константы для $(\text{CH}_3)_2\text{As}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{S})$ равны -0,11 и 0,11, соответственно.

ционного влияния центрального атома (As^{+3} или As^{+5}) вследствие его меньшей электроотрицательности и большего атомного радиуса, так и с ослаблением $2p_{\pi}-4d_{\pi}$ сопряжения по сравнению с $2p_{\pi}-3d_{\pi}$ взаимодействием в случае фосфора. Вероятная причина отмеченного поведения арсинильной и тиоарсинильной группировок заключается в их большем индукционном влиянии, что обусловлено понижением кратности связей $As=O$ и $As=S$ по сравнению с $P=O$ и $P=S$, ведущим к увеличению эффективного заряда на атоме мышьяка.

Из сопоставления результатов настоящей работы с известными в литературе кинетическими данными по дейтерообмену сходностроенных соединений азота и серы [1, 15, 17, 18] следует, что по интенсивности электроноакцепторного влияния на реакционный центр фосфор- и мышьяксо-держащие заместители занимают промежуточное положение между ними.

Как видно из рис. 2, константы скорости дейтерообмена

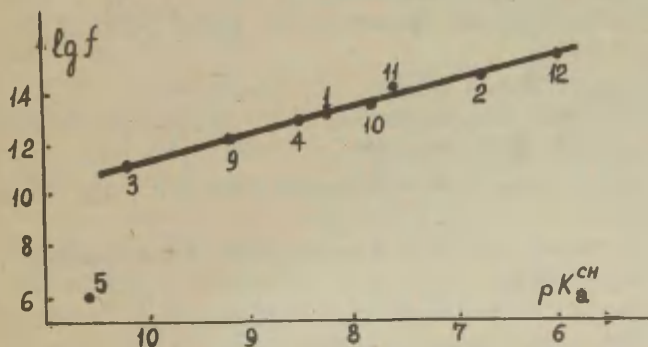


Рис. 2. Зависимость между константами скорости дейтерообмена метильных групп в "ониевых" соединениях и величинами pK_a^{CH} их фенацильных производных.

Нумерация точек № 9-12 соответствует табл. 1;
 №1- $[(CH_3)_3S]^+J^-$ /17, 18/; №2- $[C_6H_5S(CH_3)_2]^+ClO_4^-$ /17/;
 №3- $[(CH_3)_4As]^+J^-$ /15/; №4- $[C_6H_5As(CH_3)_3]^+J^-$;
 №5- $[(CH_3)_4N]^+J^-$ /15/.

метильной группы в "ониевых" соединениях типа $[(C_6H_5)_n M(CH_3)_{4-n}]^+ X^-$, где $M = P, N, As, S$, связаны (кроме случая $M = N$) линейной зависимостью с величинами pK_a^{CH} аналогичных фенацильных производных /36, 37/. Последнее говорит об однотипном характере электронного влияния исследованных формально заряженных группировок на кинетическую и равновесную CH -кислотность.

Экспериментальная часть

Исследованные соединения синтезированы по известным в литературе прописям (табл.1). Методика изучения обменной реакции описана ранее /45/. Содержание дейтерия определялось методом низковольтовой масс-спектрометрии. ИК-спектры измерены на спектрометре ИКС-16. Концентрация вещества в растворе CCl_4 0,005-0,05 моля/л (толщина слоя 0,5-2 см), в растворе $CHCl_3$, CD_3OD и $DMSO$ - 0,2-0,5 моля/л (толщина слоя 0,01-0,02 см).

Л и т е р а т у р а

1. Е.Н.Цветков, М.И.Кабачник, Усп.хим., 15, 148 (1971).
2. А.Кирби, С.Уоррен, Органическая химия фосфора, Изд. "Мир", 1971.
3. А.Джонсон, Химия илидов, Изд. "Мир", 1969.
4. Е.Н.Цветков, Р.А.Малеванная, Л.И.Петровская, М.И.Кабачник, ЖОХ, 44, 1225, (1974).
5. W.Prikoszovich, H.Schindlbauer, Chem.Ber., 102, 2922 (1969).
6. J.W.Bakshys, R.W.Taft, W.A.Sheppard, J.Am.Chem.Soc., 90, 5236 (1968).
7. A.W.Johnson, H.L.Jones, J.Am.Chem.Soc., 90, 5232 (1968).
8. G.P.Schiemenz, Angew.Chem.Intern.Ed., 5, 129, 595, 731 (1966); 7, 544, 545 (1968).
9. G.P.Schiemenz, G.Stein, Tetrahedron, 26, 2007 (1970).
10. Е.А.Яковлева, Е.Н.Тsvetkov, D.J.Lobanov, A.I.Shatenstein, M.J.Kabachnik Tetrahedron, 25, 1165 (1969).
11. Е.А.Яковлева, Е.Н.Цветков, Д.И.Лобанов, М.И.Аршинов, А.И.Шатенштейн, М.И.Кабачник, Изв.АН СССР (сер.хим.), 1968. 2012.

12. Е.Н.Цветков, Д.И.Лобанов, Г.Х.Камай, Н.А.Чадаева, М.И.Кабачник, ЖОХ, 39, 2670 (1969).
13. А.С.Гельфонд, В.И.Гаврилов, В.Г.Миронов, Б.Д.Чернокальский, ЖОХ, 42, 2462 (1972).
14. S.E.Cremer, R.J.Chorvat, *Tetrahedron Let.*, 1966, 419.
15. W. von E.Doering, A.K.Hoffman, *J.Am.Chem.Soc.*, 77, 521 (1955).
16. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.В.Кирова, *Реакц.способн. орг.соед.*, 5, 70 (1968); 7, 682 (1970); 9, 195 (1972).
17. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.В.Кирова, Н.С.Колодина, *Реакц.способн.орг.соед.*, 7, 667 (1970); 8, 765, 787, 803 (1971); 9, 207 (1972); 11, 397 (1974).
18. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.И.Беляшова, *Реакц. способн. орг. соед.*, 11, 429 (1974).
19. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, В.П.Душина, Ю.М.Капустин, Ю.Л.Каминский, *Реакц.способн.орг.соед.*, 9, 745 (1972).
20. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, Ю.М.Капустин, *Реакц.способн.орг.соед.*, 5, 805 (1968).
21. J.B.Hendrickson, M.L.Maddox, I.I.Sims, H.D.Kaes, *Tetrahedron*, 20, 449 (1964).
22. L.Norris, A.Meutrup, *Ann.Chem.* 695, 53 (1965).
23. A.B.Burg, W.E.McKee, *J.Am.Chem.Soc.*, 73, 4590 (1951).
24. G.W.Fenton, C.K.Ingold, *J.Chem.Soc.*, 1929, 2342.
25. J.Lemary, *Anal.Chem.*, 24, 1709 (1952).
26. K.Sasse, *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, ed.E.Müller, Band XII/1, XII/2 (1963).
27. В.Н.Сеткина, Т.Я.Медведь, М.И.Кабачник, *Изв.АН СССР (сер.хим.)*, 1399 (1967).
28. Э.М.Арнетт, в сб. "Современные проблемы физической органической химии", Изд. "Мир", Москва, 1967.
29. R.T.Brownlee, A.R.Katritzky, R.D.Topsom, *J.Am.Chem.Soc.*, 88, 1413 (1966).
30. R.T.C.Brownlee, R.E.J.Hatchinson, A.R.Katritzky, T.T.T. Tidwell, R.D.Topsom, *J.Am.Chem.Soc.*, 90, 1757 (1968).
31. Ю.Н.Молин, Т.В.Лешина, В.П.Мамаев, *ДАН*, 163, 402 (1965).

32. Б.И.Ионин, Т.Н.Тимофеев, Усп.хим., 16, 765 (1972).
33. G.Mavel, Composes Organiques du Phosphore, Coll.Nat. Centre Nat.Rec.Sci., Toulouse, 1965.
34. L.C.Thomas, R.A.Chittenden, Spectrochim.Acta, 26A, 781 (1970).
35. Е.С.Петров, Е.Н.Цветков, М.И.Кабачник, А.И.Шатенштейн, ЖОХ, 41, 1172 (1971).
36. W.G.Phillips, K.W.Ratts, J.Org.Chem., 35, 3144 (1970).
37. G.Aksner, J.Songstad, Acta Chem.Scand., 18, 655 (1964).
38. Е.Н.Цветков, М.М.Махаматханов, Д.И.Лобанов, М.И.Кабачник, ЖОХ, 42, 769 (1972).
39. Е.Н.Цветков, М.М.Махаматханов, Д.И.Лобанов, М.И.Кабачник, Изв.АН СССР (сер.хим.), 178, 1970.
40. Е.Н.Цветков, М.М.Махаматханов, М.И.Кабачник, ТЭХ, 3, 824 (1967).
41. Е.Н.Цветков, Д.И.Лобанов, Г.Х.Камай, Н.А.Чадаева, М.И.Кабачник, ЖОХ, 39, 2670 (1969).
42. Б.И.Истомин, В.А.Пальм, В.М.Нуммерт, Реакц.способн. орг.соед., 10, 609 (1973).
43. Е.Н.Цветков, Р.А.Малеванная, Д.И.Лобанов, Н.Г.Осипенко, М.И.Кабачник, ЖОХ, 39, 2429 (1969).
44. D.J.Martin, C.E.Griffin, J.Org.Chem., 30, 4034 (1965).
45. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, Л.С.Эфрос, Химия и технология изотопов, вып.56, Изд.Химия, (1967), 113.
46. И.А.Коппель, М.М.Карельсон, В.А.Пальм, Реакц.способн. орг.соед., 10, 497 (1973).

КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ С ПЕРЕМЕННОЙ СПИРТОВОЙ ЧАСТЬЮ.

✱

III. Щелочной гидролиз эфиров п-нитробензойной кислоты в воде.

Л.Г.Бабаева, С.В.Богатков, Р.И.Кругликова, Б.В.Унковский.

Московский институт тонкой химической технологии имени М.В.Ломоносова, М.Пироговская, д.1.

Поступило 10 сентября 1974 г.

Спектрофотометрическим методом определены значения констант скорости щелочного гидролиза семи п-нитробензоатов в воде при 25°. Вычислены параметры корреляции найденных констант скорости с индукционными и стерическими константами заместителей в спиртовой части сложного эфира. Полученные результаты сопоставлены с литературными данными для аналогичных реакционных серий и показано, что параметры корреляции не зависят от характера ацильного остатка сложного эфира.

Кинетика щелочного гидролиза сложных эфиров с варьируемой ацильной частью изучена достаточно широко. Однако, до недавнего времени о кинетике щелочного гидролиза эфиров с переменной спиртовой частью имелись лишь отрывочные данные, при этом в большинстве случаев в спиртовой части мо-

✱

Как сообщения I, II, нужно рассматривать ^{1,2}.

лекулы сложного эфира варьировались только насыщенные углеводородные заместители с узким диапазоном изменения σ^* . Это затрудняло получение надежных характеристик индукционного и пространственного влияния спиртовой части на реакционную способность сложных эфиров. Введение в реакционную серию хотя бы нескольких соединений с электроотрицательными заместителями улучшает корреляцию ^{1,3,4}. В то же время вопрос о возможности совместного рассмотрения электроотрицательных и насыщенных углеводородных заместителей является до сих пор спорным. Терминология, относящаяся к разделению заместителей на два типа, достаточно условна. Известно, что полярное влияние заместителей, содержащих гетероатомы /C, O, N и др./ или ненасыщенные группировки /C=C, C≡C, ароматические остатки/, именуемых обычно электроотрицательными или электроноакцепторными /что свидетельствует о $\sigma^* > 0$ /, отличается по механизму и количественным закономерностям от полярного влияния насыщенных углеводородных заместителей или простых алкилов /CH₃, C₂H₅, i-C₃H₇ и т.д./ ⁵, однако знак σ^* для последней группы заместителей является дискуссионным - согласно Тафту ⁶, для них $\sigma^* \leq 0$, в то время, как по данным ⁷ σ^* всех алкилов > 0 . Поэтому мы избегаем называть их электронодонорными и электроноакцепторными. В связи с изложенным целесообразно обсуждать реакционные серии, включающие только электроотрицательные заместители. В литературе описаны следующие такие серии:

- щелочной гидролиз метакрилатов в воде при 25°, $M=0.5^4$;
- щелочной гидролиз бензоатов в воде при 15°, 25°, 40° и 50°, $M \leq 0.05^8$ /при 50° изучен также кислотный гидролиз ⁹/;
- щелочной и кислотный гидролиз ацетатов в воде при 25° /данные различных авторов обобщены и обсуждены в работе ⁷/.

Серия щелочного гидролиза бензоатов в 30% этиловом спирте, изученная в ^{1,2}, в настоящий момент не может быть обсуждена из-за отсутствия надежных данных о стерических константах E_s для ОСН₂C≡CH и ОСН₂C≡N групп; значения, использованные в ^{1,2}, по-видимому, неверны.

Представляло интерес расширить число серий и, в частности, выяснить, насколько параметры корреляций ρ^* и δ для сложных эфиров с переменной спиртовой частью зависят от характера ацильного остатка. В связи с этим была предпринята настоящая работа, имеющая цель – исследование кинетики щелочного гидролиза в воде* п-нитробензоатов с электроотрицательными заместителями в спиртовой части эфира. В качестве объектов исследования были выбраны β -фенилэтиловый /I/, бензиловый /II/, β -метоксиэтиловый /III/, метиловый /IV/, β -хлорэтиловый /V/, фениловый /VI/ и хлорметиловый /VII/ эфиры п-нитробензойной кислоты /табл. I/. Кинетика щелочного гидролиза эфиров п-нитробензойной кислоты в воде до настоящего времени практически не изучена. В литературе приведены данные лишь о константах скорости гидролиза метил-п-нитробензоата / $K=5.6^{10^{**}}$ л/моль·сек / и этил-п-нитробензоата / $K=3.78^{10^{**}}$; 0.39^{11} ; 0.59^{12} ; 0.54^{13} л/моль·сек /.

Экспериментальная часть

Эфиры п-нитробензойной кислоты. Эфиры /I–VI/ синтезировали по методам Шоттен-Баумана и Эйнгорна¹⁴ взаимодействием п-нитробензоилхлорида с соответствующими спиртами и перекристаллизовывали из гексана. Чистоту полученных продуктов /I, II, IV–VI/ контролировали по совпадению их констант с литературными данными /табл. I/. Ранее не описанный в литературе β -метоксиэтиловый эфир п-нитробензойной кислоты /III/ имел т.пл. $45-46^\circ$ /гексан/. Найдено %: С 53.57; Н 5.00; N 6.07. $C_{10}H_{11}NO_5$. Вычислено %: С 53.33; Н 4.92; N 6.22.

* При попытке изучить кинетику щелочного гидролиза эфиров п-нитробензойной кислоты в 30% водном этиловом спирте было обнаружено падение наблюдаемой константы в процессе опыта. Это, по-видимому, связано с частичной перегидратацией п-нитробензоатов в ходе исследуемой реакции.

** Значения при 30° , полученные в ¹⁰, представляются сомнительными.

Хлорметил-п-нитробензоат /VII/. Смесь 15г п-нитробензоилхлорида, 2.4г параформа и 1.7г безводного хлористого цинка нагревали в запаянной ампуле 4 часа при 100°. Реакционную смесь промывали гексаном, нерастворившийся осадок отфильтровывали, выпавший при охлаждении фильтрата продукт дважды перекристаллизовывали из гексана. Получили 12.2г /70%/ ранее не описанного в литературе хлорметил-п-нитробензоата /VII/, т.пл. 87-88° /гексан/. Найдено %: С 44.67; Н 2.92; N 6.39; Cl 16.52. $C_8H_8ClNO_4$. Вычислено %: С 44.57; Н 2.80; N 6.50; Cl 16.44.

Методика и результаты кинетических измерений. Гидролиз эфиров /I-VII/ проводили в 0.05M боратном буфере ¹⁵ в пределах значений pH 8.8 + 11.4 при 25° / μ = 0.15/. Величины pH растворов измеряли на приборе pH-340 со стеклянным электродом ЭСЛ-11Г-04 и хлорсеребряным электродом ЭВМ-1М при 25°. Из-за малой растворимости п-нитробензоатов /I-VII/ в воде сначала получали их растворы в этиловом спирте с концентрацией $2+6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, которые использовали для приготовления рабочих водных растворов эфиров /I-VII/ с концентрацией $1+10 \cdot 10^{-5}$ моль/л, как описано в ¹⁶. Концентрация этанола в рабочем растворе не превышала 1% /по объему/. Для измерения констант скорости щелочного гидролиза п-нитробензоатов /I-VII/ использовали спектрофотометрический метод ¹⁷. Реакцию проводили непосредственно в термостатированной кварцевой кювете спектрофотометра СФ-4А с толщиной поглощающего слоя 1 или 5см в зависимости от растворимости исследуемого эфира в воде. Предварительно были изучены УФ-спектры п-нитробензоата калия и исследуемых эфиров /I-VII/ в воде в диапазоне длин волн 230+320нм. В качестве пары рабочих длин волн были выбраны λ_1 263нм /или 264нм/ и λ_2 300нм. Формулы для расчета степени превращения исследуемых веществ приведены в работе ¹⁷, методика определения S_{OH} - в работе ¹⁶. Реакцию проводили до ~70% превращения. В ходе опыта производили 5-7 измерений значений констант скорости гидролиза. Для каждого эфира /I-VII/ проводили не менее пяти опытов, меняя концентрации эфира и щелочи, пределы варьирования концент-

Таблица I

Свойства и параметры УФ-спектров п-нитробензоатов /I-VII/ $\text{п-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$

Соединение	Заместитель X	$T_{\text{пл.}}^*, ^\circ\text{C}$	УФ-спектр		Значения ϵ при длинах волн	
			$\lambda_{\text{max}}^{\text{nm}}$	$\lg \epsilon_{\text{max}}$	263nm	300nm
I	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$	61-62 ²²	263	3.99	9750	2210
II	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	84-85 ²²	263	4.05	11240	2540
III	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$	45-46	263	4.01	10230	2270
IV	CH_3	96 ²³	264	4.08	11980 ^{**}	2720
V	CH_2CH_2	55-55.5 ²⁴	263	4.10	12490	2670
VI	C_6H_5	127-128 ²²	263	4.11	12950	3230
VII	CH_2	87-88	263	4.12	13170	2760
	$\text{п-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^-$	-	273	4.00	9220	5270

* Из гексана.

** Соответствует λ 264nm.

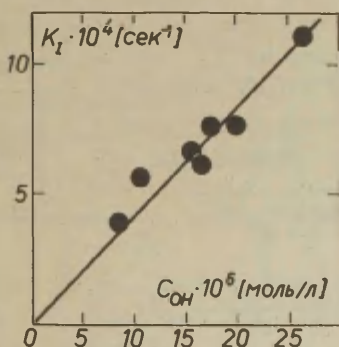


Рис. I. Зависимость псевдомомолекулярной константы скорости щелочного гидролиза хлорметил-п-нитробензоата /VII/ от концентрации щелочи при 25° в воде.

раций указаны в табл.2. Там же приведены найденные значения бимолекулярных констант скорости гидролиза и их доверительный интервал.

Оценка точности результатов. Окончательные значения бимолекулярных констант скорости щелочного гидролиза эфиров /I-VII/ определяли как взвешенное среднее всех измерений по формуле /1/.

$$K = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left(\frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} K_{ij} \right) = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m K'_i, \quad /1/$$

где K_{ij} - отдельное измерение в i -том опыте, K'_i - среднее арифметическое в i -том опыте, n_i - число измерений в i -том опыте, m - число опытов.

Точность полученной величины характеризовали доверительным интервалом ΔK , вычислявшимся по формуле /2/.

$$\Delta K = \frac{t(p, f) \cdot S_0}{\sqrt{N}}, \quad /2/$$

где t - критерий Стъдента при доверительной вероятности $p = 0.95$ и числе степеней свободы f , $N = \sum_{i=1}^m n_i$ - общее число измерений, S_0 - среднее квадратичное отклонение. Для вычисления S_0 предварительно проверяли однородность дисперсий в отдельных опытах по G - критерию¹⁸ или по критерию Бартлета¹⁹, а затем общую однородность цифрового материала путем сравнения дисперсии \bar{S}_n^2 , характеризующей погрешность вычисления внутри опытов и вычисленной по формуле /3/, и дисперсии \bar{S}_m^2 , характеризующей границы разброса между опытами и вычисленной по формуле /4/.

$$\bar{S}_n^2 = \frac{\sum \sum (K_{ij} - K'_i)^2}{N - m}, \quad /3/$$

$$\bar{S}_m^2 = \frac{\sum n_i (K'_i - K)^2}{m - 1} \quad /4/$$

Если между \bar{S}_n^2 и \bar{S}_m^2 наблюдалось значимое различие /проверка по F - критерию^{18,19}/, величину S_0 принимали равной \bar{S}_m , в этом случае $f = m - 1$; если такого различия не оказывалось, S_0 рассчитывали по формуле /5/, в этом случае $f = N - 1$.

Таблица 2

Бимолекулярные константы скорости щелочного гидролиза п-нитробензоатов $\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOX}$ /I-VIII/ в воде при 25° и характеристики спиртовых групп.

Соединения	Заместитель X	Пределы изменения		Число измерений	$K \pm \Delta K$ [л/моль·сек]	σ_x^*	$-E_{\text{CH}_2\text{X}}^s$
		$C_{\text{эф}} 10^5 [\text{моль/л}]$	$C_{\text{он}} 10^4 [\text{моль/л}]$				
I	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$	1.0-1.3	4.2-30.0	36	0.50 ± 0.01	0.08	0.45
II	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	1.1-1.2	1.7-11.0	25	0.91 ± 0.03	0.215	0.38
III	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$	1.4-1.9	3.1-16.3	36	0.98 ± 0.02	0.19^*	0.42^{**}
IV	CH_3	7.9-11.6	0.5-3.0	30	1.7 ± 0.2	$0.205^7; 0.0$	0.07
V	OCH_2CH_2	8.5-11.6	0.6-3.5	72	3.4 ± 0.1	0.385	0.48^{**}
VI	C_6H_5	1.0-1.6	0.2-1.3	42	9.0 ± 0.8	0.600	0.38
VII	OCH_2	1.5-1.9	0.1-0.3	36	42 ± 4	1.05	0.90
VIII	C_2H_5	-	-	-	0.59^{12}	$0.048^7; -0.1$	0.36

* Вычислено из $\sigma_{\text{CH}_2\text{OCH}_3}^* = 0.52^6$ с учетом $Z_{\text{CH}_2}^* = 0.36$; остальные σ^* взяты из 6.

** Взято из работы 25; остальные E_s взяты из 6.

$$S_o = \sqrt{\frac{\sum \sum (K_{ij} - K'_i)^2 + \sum n_i (K'_i - K)^2}{N-1}}$$

/5/

Расчет корреляций проводили методом наименьших квадратов на ЭВМ "МИР-1". Данные представлены в табл.3.

Обсуждение результатов

Согласно современным представлениям²⁰, щелочной гидролиз сложных эфиров, как правило, протекает по механизму В_{AC}2. Нами при изучении щелочного гидролиза эфиров п-нитробензойной кислоты /I-VII/ было показано, что по ходу опытов соблюдается пропорциональность между $\lg \lambda$ /I-X/, где X - степень превращения, и временем реакции t^2 , что подтверждало первый порядок реакции по эфиру. В то же время вычисленные константы скорости первого порядка K_1 линейно зависят от концентрации анионов OH⁻, и, следовательно, соблюдается первый порядок реакции по щелочи, т.е. реакция является псевдомономолекулярной. В качестве примера на рис.1 приведена такая зависимость для скорости гидролиза хлорметил-п-нитробензоата /VII/. Хотя в случае этого соединения можно было бы ожидать побочной реакции замещения атома хлора по механизму S_N2, этого не обнаружено, по-видимому, в связи с тем, что скорость последнего процесса значительно меньше скорости гидролиза⁸. Таким образом, полученные данные подтверждают бимолекулярный характер реакции щелочного гидролиза всех исследованных эфиров п-нитробензойной кислоты /I-VII/. Это позволяет провести сопоставление полученных нами данных с литературными, т.к. механизм реакций во всех случаях, по-видимому, одинаков.

Для анализа зависимости констант скорости щелочного гидролиза сложных эфиров от индукционного и стерического влияния заместителей в спиртовой части их молекул можно использовать несколько подходов, а именно:

А. Совместный анализ данных щелочного и кислотного гидролиза с применением постулатов Тафта о том, что скорость

Таблица 3

Параметры корреляций констант скорости гидролиза с индукционными
и стерическими константами заместителей в спиртовой части молекулы эфира.

N	Реакционная серия	Метод рас- чета	$\lg k_0$	ρ^*	δ	τ	S	Лит. ссыл- ка
1	п-NO ₂ C ₆ H ₄ COOX, 25° $m=0.15$, X=C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ , C ₆ H ₅ CH ₂ , C ₆ H ₅ , CH ₃ O(CH ₂) ₂ , Cl(CH ₂) ₂ , ClCH ₂	Б	-0.20±0.13	2.32±0.21	0.63±0.37	0.995	0.095	-
		В	-0.20±0.04	2.24±0.08	(0.54)	0.996	0.073	-
2	C ₆ H ₅ COOX, 25° $m=0.05$, X=ClCH ₂ , Cl(CH ₂) ₂ , CH ₃ O(CH ₂) ₂ , C ₆ H ₅ CH ₂ , C ₆ H ₅	Б	-1.26±0.07	1.98±0.14	0.85±0.23	0.998	0.052	6,7
3	C ₆ H ₅ COOX, 50° X-те же, что в серии (2)	A*	-0.91±0.02	2.08±0.01	(0.54±0.11)	0.999	0.001	6.7
		Б	-0.71±0.09	2.03±0.19	0.78±0.31	0.996	0.069	
4	CH ₃ COOX, 25° X=ClCH ₂ , Cl(CH ₂) ₂ , C ₆ H ₅ , Cl(CH ₂) ₃ , CH ₃ O(CH ₂) ₂ , CH ₃ O(CH ₂) ₃	A*	-	2.20±0.09	-	0.997	0.076	7
		Б	-0.90±0.11	1.99±0.17	0.43±0.30	0.997	0.069	
5	CH ₂ =C(CH ₃)-COOX, 25° $m=0.5$, X=(CH ₃) ₂ N(CH ₂) ₂ , (CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅ , CH ₃ O(CH ₂) ₂ , C ₆ H ₅ CH ₂ , Cl(CH ₂) ₂	В	-1.32±0.10	1.61±0.42	(0.54)	0.910	0.094	4

*Параметры этих корреляций рассчитаны в работе 7; остальные расчеты сделаны нами по
данным 4,6,7.

кислотного гидролиза не зависит от индукционного эффекта $/\rho_n^*=0/$, и что стерический эффект в кислотном и щелочном гидролизе одинаков $/\delta_n = \delta_{он}/^6$, в этом случае уравнение имеет вид $/6/$.

$$\lg K_{он} - \lg K_n = (\lg K_{он}^0 - \lg K_n^0) + \rho^* \delta^* \quad /6/$$

Этот подход был использован в ⁷ для анализа данных о гидролизе ацетатов CH_3COOH и бензоатов $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

- Б. В тех случаях, когда данные по кислотному гидролизу отсутствуют, возможно использование двухпараметрового уравнения Тафта $/7/$ для анализа данных только щелочного гидролиза.

$$\lg K_{он} = \lg K_{он}^0 + \rho^* \delta^* + \delta E_s \quad /7/$$

На примере ацетатов и бензоатов нами показано $/\text{табл.3}/$, что параметры ρ^* и δ , получаемые методом Б, не отличаются значимо от полученных по методу А $/\text{хотя точность их ниже}/$. Это позволило нам применить метод Б к анализу полученных нами данных для серии п-нитробензоатов.

- В. Для анализа данных ⁴ по гидролизу метакрилатов метод А непригоден из-за отсутствия сведений о кислотном гидролизе, а метод Б - из-за того, что величины E_s в исследованном ряду почти не меняются. В связи с этим мы обработали эти данные, предположив, что величина δ не зависит существенно от строения ацильной части сложного эфира $/\text{а также от температуры}/$, и поэтому можно принять $\delta = 0.54$, определенное в ⁹ для бензоатов. Расчетное уравнение в этом случае имеет вид $/8/$.

$$\lg K_{он} - 0.54 E_s = \lg K_{он}^0 + \rho^* \delta^* \quad /8/$$

По методу В были обработаны также результаты кинетических измерений в серии п-нитробензоатов и показано, что параметры корреляций, полученные по методам Б и В, существенно не отличаются.

Приведенные в табл.3 данные показывают, во-первых, что в изученной нами серии п-нитробензоатов хорошо выполняется уравнение $/7/$, и, во-вторых, что найденные значе-

ния ρ^* и δ во всех исследованных реакционных сериях/1-5/ совпадают в пределах ошибок эксперимента*. Это подтверждает вывод об аддитивности влияния кислотной и спиртовой части молекулы сложных эфиров на их реакционную способность, сделанный в ²¹.

Литература

1. С.В.Богатков, Л.А.Кундрюцкова, Л.В.Пономаренко, Е.М.Черкасова, Этот сборник, 8, 1005 /1971/.
2. Р.И.Кругликова, С.В.Богатков, Л.И.Жесткова, Л.А.Кундрюцкова, Б.К.Берестевич, Б.В.Унковский, Этот сборник, 8, 1015 /1971/.
3. *C. K. Hancock, C. P. Falls, J. Am. Chem. Soc.*, 83, 4214 /1961/;
C. K. Hancock, B. J. Yager, C. P. Falls, J. O. Schreck, J. Am. Chem. Soc., 85, 1297 /1963/; *J. R. Robinson, L. E. Matheson, J. Org. Chem.*, 34, 3630 /1969/.
4. Ф.К.Игнатьева, Я.Н.Турьян, М.А.Коршунов, Этот сборник, 7, 1038 /1970/.
5. В.А.Пальм, "Основы количественной теории органических соединений", изд. "Химия", Л., 1967.
6. Р.У.Тафт, в кн. "Пространственные эффекты в органической химии", изд. ИЛ, М., 1960.
7. В.А.Пальм, Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт, И.В.Тальвик, Этот сборник, 10, 243 /1973/.
8. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт /Маремяз/, В.А.Пальм, Этот сборник, 9, 871 /1972/.
9. Т.О.Пюсса, В.А.Пальм, Этот сборник, 9, 1209 /1972/.
10. *R. C. Sharma, M. M. Sharma, J. Appl. Chem.*, 19, 162 /1969/.
11. *E. Tommila, Suomen Kem.*, В37, 117 /1964/.
12. Б.И.Истомин, В.А.Пальм, В.М.Нуммерт, Этот сборник, 10, 609/1973/.
13. *K. A. Connors, M. L. Bender, J. Org. Chem.*, 26, 2498 /1961/.

* Невысокий коэффициент корреляции серии метакрилатов /5/ обусловлен узостью реакционной серии / δ^* ~~меняется~~ от 0.08 до 0.385/.

14. Вейганд-Хильгетаг, "Методы эксперимента в органической химии", изд. "Химия", М., 1968.
15. "Справочник химика", т.3, изд. "Химия", М-Л., 1965.
16. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт /Маремяз/, В.А.Пальм, Этот сборник, 9, 697 /1972/.
17. С.В.Богатков, Е.Я.Борисова, В.Н.Николаева, Е.М.Черкасова, ЖАХ, 23, 757 /1968/.
18. Л.З.Румшиский, "Математическая обработка результатов эксперимента", изд. "Наука", М., 1971.
19. К.Доерфель, "Статистика в аналитической химии", изд. "Мир", М., 1969.
20. К.Ингольд, "Теоретические основы органической химии", изд. "Мир", М., 1973.
21. С.В.Богатков, А.Г.Гаганова, Д.А.Кереселидзе, Е.М.Черкасова, ЖОрХ, 9, 2096 /1973/.
22. *W. R. Kirner*, *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 1112 /1926/.
23. *J. Wilbrand, F. Beilstein, Lieb. Ann.*, 128, 263 /1863/.
24. Нем.пат. 179627 /1906/; С., 1907 I, 1364.
25. И.В.Тальвик, В.А.Пальм, Этот сборник, 8, 445 /1971/.

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

III. Влияние заместителей на частоты валентных колебаний и основность аминогруппы в ароматическом кольце

В.Ф. Андрианов, А.Я. Каминский, А.В. Иванов, С.С. Гитис,
Н.В. Удрио, С.С. Глузман, С.И. Буга

Всесоюзный научно-исследовательский и
проектный институт мономеров, г. Тула

Поступило 27 сентября 1974 г.

Изучено влияние заместителей на положение ИК-полос валентных колебаний (ν_{NH_2}) и основность (pK_a) аминогруппы в 4'-R-замещенных-4-аминодифенилах и -дифенилоксидах.

Найденные с помощью корреляционного анализа константы чувствительности (табл. 3) показывают, что система дифенилоксида несколько хуже передает суммарное влияние заместителя в одном кольце на реакционный центр в другом, чем система дифенила (табл. 4). В то же время проводимость электронного влияния по индукционному механизму увеличивается при введении кислорода между ароматическими кольцами (табл. 4).

Показано, что в системах анилина и 4-аминодифенила имеет место прямое полярное сопряжение между аминогруппой и акцепторным заместителем, в ряду дифенилоксида преобладает индукционный эффект. Коэффициент Юкава-Цуно для первых двух систем равен $\sim 0,8$ и $\sim 0,5$ соответственно, в случае же дифенилоксида он не превышает $\sim 0,1$. Для ряда дифенилоксида величина трансмиссионного фактора изменяется в зависимости от природы рассматриваемого центра и метода исследования (табл. 5).

Проблема передачи электронных эффектов в дифенильных системах с гетеромостиками продолжает привлекать внимание большого числа исследователей ¹⁻³. Однако, в ряде случаев использование различных методов дает противоречивые результаты ⁴⁻⁷.

Ранее нами было изучено влияние заместителей на частоты валентных колебаний карбонильной группы замещенных метиловых эфиров бензойной и дифенилоксид-4-карбоновой кислот ^{8,9}. Представляло интерес выяснить, каковы будут закономерности электронного влияния в случае такого электроно-донорного реакционного центра, как аминогруппа. В качестве критерия влияния заместителей выбраны кислотнo-основные свойства (pK_a) и частоты валентных колебаний аминогруппы (ν_{NH_2}).

В литературе имеется значительное число данных относительно частот ν_{NH_2} и констант основности замещенных анилинов ¹⁰⁻¹⁴. При этом, как показали Лауренс и Войтковяк ¹³, их частота ν_{NH_2} лучше коррелирует с σ^- -величинами, в то время как частоты других функциональных групп (OH, CN, CO) коррелирует лучше с σ^- (σ^+) - константами. Возможно, причиной такого различия является то, что при указанной корреляции $\nu_{NH_2} - \sigma^-$ в качестве крайних донорных заместителей были выбраны группы $OSCH_3$ и OC_2H_5 , которые значительно отклоняются от общей линейной зависимости ^{10,15}.

Поэтому нами был проведен пересмотр имеющихся литературных данных ^{12,13,15,16} о влиянии заместителей на частоту колебаний аминогруппы в бензольном кольце (табл. I). При корреляции не учитывались точки для заместителей $OSCH_3$ и OC_2H_5 , резко отклоняющиеся от общей линейной зависимости (рис. I), а также данные для C_6H_5 , который является гораздо более сильным акцептором, чем это следует из его σ^- -константы ^{17,18}. В случае заместителя J взята величина $\sigma = 0,276$ ¹⁹. Полученные в результате корреляционной обработки по методу наименьших квадратов данные (табл. 3) свидетельствуют о том, что в этой системе также как и в других случаях ¹³ лучшая корреляция наблюдается с σ^- -величинами. Следовательно, и здесь имеет место прямое полярное сопряжение акцепторных заместителей с донорным реакци-

онным центром. Этот вывод подтверждается также при рассмотрении данных об основности производных анилина (табл. I), взятых из ^{14,20}. Следует отметить, что константа ρ для зависимости $\rho K_a - \sigma^-$ (-2,78, табл. 3) хорошо совпадают с величиной $\rho = -2,767$, приведенной в литературе ²¹.

Обработка данных таблицы I по двухпараметровому уравнению Юкава-Цуно, видоизмененному Йошиока-Кубота ²², где величина $\Delta\sigma_R^- = \sigma^- - \sigma$, приводит к выражениям (I-3):

$$\rho K_a = (4,58 \pm 0,024) - (2,52 \pm 0,080)(\sigma + 1,37 \cdot \Delta\sigma_R^-), \quad \tau = 0,997, \\ s = 0,042 \quad (I)$$

$$\nu_{sNH_2} = (3394,4 \pm 0,23) + (22,0 \pm 0,62)(\sigma + 0,47 \cdot \Delta\sigma_R^-), \quad \tau = 0,992, \\ s = 0,47 \quad (2)$$

$$\nu_{asNH_2} = (3477,8 \pm 0,25) + (31,4 \pm 0,68)(\sigma + 0,61 \cdot \Delta\sigma_R^-), \quad \tau = 0,984, \\ s = 1,02 \quad (3)$$

Высокие значения коэффициентов r ю.ц. подтверждают наличие сильного прямого полярного сопряжения акцепторного заместителя с донорным реакционным центром, при этом относительный вклад сопряжения в реакционном состоянии (ρK_a) больше, чем в основном.

Экспериментально найденные значения констант основности и частот аминогруппы 4-амино-4'-R-замещенных дифенилов (II) и дифенилоксидов (III) приведены в таблице 2. Из данных расчетов корреляционных уравнений (табл. 3) следует, что в ряду замещенных 4-аминодифенилов как константы основности, так и частоты NH_2 -группы лучше коррелируют со шкалой σ^- , чем с σ или σ^0 . Следовательно, в системе дифенила между аминогруппой в одном кольце и акцепторным заместителем в другом существует прямое полярное сопряжение. Подтверждение этому можно найти в работах ^{23,24}, где показано, что введение двух метильных групп в 2,2'-или фенильной группы в 2-положение приводит к уменьшению электронной проводимости дифенильной системы.

Расчет по двухпараметровой корреляции (уравнения 4-6), дает коэффициент Юкава-Цуно, равный, примерно, 0,5 - 0,6:

$$\rho K_a = (4,37 \pm 0,030) - (0,56 \pm 0,084)(\sigma + 0,59 \cdot \Delta\sigma_R^-), \quad \tau = 0,986, \\ s = 0,025 \quad (4)$$

Таблица I

Частоты поглощения в CCl_4 и константы
ионизации (в H_2O) п-замещенных анилинов.

№ № п/п	R	pKa I4,20	$\nu_s \text{NH}_2$ см ⁻¹ -I I5	$\nu_{as} \text{NH}_2$ см ⁻¹ -I I5
I	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-	3378	3455
2	NH_2	6,08	3377	3453
3	OCH_3	5,30	3382*	3460*
4	OC_2H_5	5,25	3381*	3459*
5	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-	3391	3474
6	CH_3	5,12	3390	3470
7	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-	3392	3474
8	-H	4,58	3396	3481
9	CH_3	4,40	-	-
I0	F	4,65	3394	3474
II	CH_2CN	-	3401	3487
I2	Cl	4,00	3398	3482
I3	Br	3,91	3399	3485
I4	J	3,78	3402	3490
I5	COOC_2H_5	-	3408	3500
I6	COCH_3	-	3410	3502
I7	SCN	-	3410	3500
I8	CN	1,74	3412	3505
I9	CH_3SO_2	1,48	-	-
20	NO_2	1,02	3416	3509

* Не учитывались при расчете корреляции.

$$\sqrt{s}NH_2 = (3388,7 \pm 0,21) + (5,6 \pm 0,59)(\sigma + 0,69 \cdot \Delta\sigma_R^-), \quad \tau = 0,993, \\ s = 0,18 \quad (5)$$

$$\sqrt{s}NH_2 = (3474,1 \pm 0,23) + (8,3 \pm 0,65)(\sigma + 0,58 \cdot \Delta\sigma_R^-), \quad \tau = 0,992, \\ s = 0,28 \quad (6)$$

Сравнение с результатами расчетов для системы анилина (I)-(3) показывает, что в ряду дифенила наблюдается почти такой же относительный вклад прямого полярного сопряжения во взаимодействие донорных и акцепторных групп, тогда как константа чувствительности уменьшается в 3-5 раз.

В случае производных дифенилоксида (III) коэффициенты корреляции по шкале σ° (табл. 3) выше, чем при использовании Гамметовских (σ) или нуклеофильных (σ^-) констант заместителей. При двухпараметровой корреляции (7)-(9) также получаются низкие значения коэффициентов Юкава-Цуно :

$$pK_a = (4,99 \pm 0,034) - (0,52 \pm 0,10)(\sigma + 0,14 \cdot \Delta\sigma_R^-), \quad \tau = 0,986, \\ s = 0,024 \quad (7)$$

$$\sqrt{s}NH_2 = (3382,2 \pm 0,25) + (5,7 \pm 0,72)(\sigma + 0,08 \cdot \Delta\sigma_R^-), \quad \tau = 0,989, \\ s = 0,22 \quad (8)$$

$$\sqrt{s}NH_2 = (3460,0 \pm 0,28) + (8,3 \pm 0,75)(\sigma + 0,12 \cdot \Delta\sigma_R^-), \quad \tau = 0,990, \\ s = 0,36 \quad (9)$$

Для количественного сравнения относительной проводимости изученных систем мы воспользовались, как это обычно принято ²⁶, значениями трансмиссионных факторов $\Phi' = \frac{\rho}{\rho_{ст.}}$, приняв в качестве стандартной серию дифенила (II).

Приведенные в таблице 4 значения Φ'_I , рассчитанные из ρ - величин при корреляции с гамметовскими σ -константами показывают, что система дифенилоксида проводит электронное влияние несколько хуже, чем система дифенила. При этом механизм передачи влияния заместителей при переходе от системы дифенила к дифенилоксиду меняется от сопряжения к индукционному.

Полученные данные позволяют также оценить роль явления положительного мостикового эффекта - ПМЭ ⁴ в исследуемой системе. ПМЭ по определению ²⁷ отражает передачу индукционного влияния заместителя из одного кольца дифенильной системы на реакционный центр в другом. В этом свете

Таблица 2

Частоты поглощения (в ДХЭ) и константы ионизации (в H_2O) аминогруппы в 4- NH_2 -4'-R-дифенилах (II) и 4- NH_2 -4'-R-дифенилоксидах (III)

№ п/п	Серия	R	pKa	$\nu_{as} NH_2$	$\nu_{as} NH_2$
I	II	NH_2	4,70	3385	3468
2		OH	4,65	3386	3472
3		OCH_3	4,48	3388	3472
4		H	4,40	3369	3474
5		Cl	4,20	3390	3475
6		I	4,27*	3390	3477
7		$COOCH_3$	3,98	3392	3479
8		$COCH_3$	4,00	3393	3480
9		NO_2	3,78	3395	3483
I	III	NH_2	5,30	3379	3455
2		OCH_3	5,19	3380	3457
3		CH_3	5,08	3381	3458
4		H	5,06	3382	3461
5		Cl	4,80	3384	3462
6		$COOCH_3$	4,77	3385	3464
7		$COCH_3$	4,70	3385	3465
8		NO_2	4,54	3387	3469

* Определено в 20% водном ϵtOH и значение pKa приведено к 2% спирту согласно Холлу.²⁵

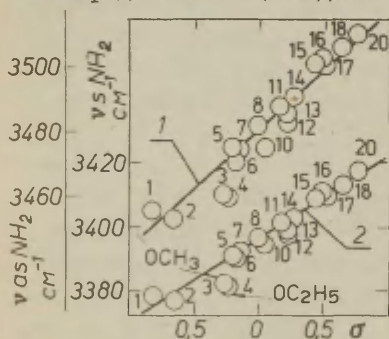


Рис. I Зависимость частот валентных антисимметричных (1) и симметричных (2) колебаний аминогруппы замещенных анилинов от σ -констант заместителей. Растворитель CCl_4 . Нумерация в табл. I

Таблица 3

Значение корреляционных параметров

уравнения $y = y_0 + \rho b$

Тип корреляции	$\rho \pm \Delta\rho$	$y_0 \pm \Delta y_0$	r	s	n
<u>4 - R - анилин</u>					
$pK_a - \bar{b}$	$-3,72 \pm 0,115$	$4,35 \pm 0,047$	0,973	0,36	13
$pK_a - \bar{b}^-$	$-2,78 \pm 0,086$	$4,46 \pm 0,053$	0,994	0,17	12
$\nu_s - \bar{b}$	$25,4 \pm 0,48$	$3395,5 \pm 0,22$	0,987	1,88	16
$\nu_s - \bar{b}^-$	$19,2 \pm 0,35$	$3393,8 \pm 0,23$	0,992	1,73	14
$\nu_{as} - \bar{b}$	$36,9 \pm 0,50$	$3479,5 \pm 0,23$	0,575	3,65	16
$\nu_{as} - \bar{b}^-$	$28,4 \pm 0,38$	$3477,1 \pm 0,25$	0,985	3,22	14
<u>4-амино-4'-R - дифенил</u>					
$pK_a - \bar{b}$	$-0,66 \pm 0,048$	$4,34 \pm 0,022$	0,976	0,07	9
$pK_a - \bar{b}^-$	$-0,51 \pm 0,036$	$4,38 \pm 0,023$	0,985	0,06	9
$\nu_s - \bar{b}$	$6,8 \pm 0,22$	$3389,1 \pm 0,10$	0,982	0,53	9
$\nu_s - \bar{b}^-$	$5,1 \pm 0,18$	$3388 \pm 0,11$	0,991	0,55	9
$\nu_{as} - \bar{b}$	$9,9 \pm 0,26$	$3474,5 \pm 0,12$	0,983	0,90	9
$\nu_{as} - \bar{b}^-$	$7,4 \pm 0,19$	$3473,9 \pm 0,12$	0,950	0,72	9
<u>4-амино-4'-R - дифенилоксид</u>					
$pK_a - \bar{b}$	$-0,55 \pm 0,056$	$4,99 \pm 0,026$	0,985	0,05	8
$pK_a - \bar{b}^o$	$-0,64 \pm 0,061$	$5,03 \pm 0,027$	0,988	0,05	8
$\nu_s - \bar{b}$	$5,9 \pm 0,22$	$3382,9 \pm 0,10$	0,988	0,43	8
$\nu_s - \bar{b}^o$	$6,9 \pm 0,26$	$3381,7 \pm 0,11$	0,992	0,39	8
$\nu_{as} - \bar{b}$	$9,7 \pm 0,26$	$3460,3 \pm 0,12$	0,985	0,86	8
$\nu_{as} - \bar{b}^o$	$11,3 \pm 0,30$	$3459,5 \pm 0,12$	0,987	0,79	8

 y_0 - значение ординаты, отсекаемой прямой при $b = 0$, r - коэффициент корреляции, s - стандартное отклонение, n - число коррелируемых величин. Значения \bar{b} \bar{b}^- и \bar{b}^o - констант взяты из справочника 31.

Таблица 4

Значение трансмиссионных факторов

 \overline{W}'_1 и \overline{W}'_2

С е р и я	pKa		$\nu_s \text{NH}_2$		$\nu_{as} \text{NH}_2$	
	\overline{W}'_1	\overline{W}'_2	\overline{W}'_1	\overline{W}'_2	\overline{W}'_1	\overline{W}'_2
4-R-анилин	4,2	-	3,6	-	3,7	-
4'-амино-4'-R- -дифенил	I	I	I	I	I	I
4-амино-4'-R- -дифенилоксид	0,83	I, I4	0,86	I, 23	0,98	I, 36

для проверки наличия ПМЭ следует проводить сравнение величин ρ° ²⁸ и в случае дифенила, где вклад сопряжения значителен, необходимо выделить индукционную составляющую с помощью двухпараметровой корреляции. Для системы дифенилоксида нужно пользоваться результатами однопараметровой корреляции (с σ°), поскольку вклад сопряжения в этом случае невелик. Известно ²⁷, что при наличии реакционного центра (+R) и заместителя (-R), $\sigma = \sigma^\circ$, а следовательно, реакционная константа ρ двухпараметровой корреляции (4)-(6) равна ²⁹ ρ° -индукционной составляющей константы чувствительности уравнения Юкава-Цуно. Из значений \overline{W}'_2 , полученных делением ρ°_{II} (однопараметровая корреляция) на ρ_{II} (двухпараметровая корреляция) (табл. 4) следует, что для системы III действительно имеет место ПМЭ. Представляет интерес оценить влияние реакционного центра ³⁰ на степень передачи электронных эффектов через кислородный мостик. В табл. 5 собраны величины передаточных факторов относительно системы дифенила (\overline{W}'_1) и бензола (\overline{W}'_3), рассчитанные на основании наших и литературных данных при корреляции экспериментальных величин с гамметовскими σ -константами.

Результаты расчетов показывают, что для одного реакционного центра (аминогруппы) величина \overline{W}' зависит от метода измерения. Наиболее низкое значение \overline{W}' наблюдается при исследовании констант основности, несколько выше оно для частот ν_{NH_2} , и ещё больше - для констант скорости ацилирования (K). Это обусловлено в первую очередь тем, что каждый

Таблица 5

Значения \bar{w}'_I и \bar{w}'_Z .

Реакционный центр	Коррелируемая величина	Растворимость	\bar{w}'_I	\bar{w}'_Z	Источник
NO_2	Кск. восстан.	Диоксан	-	0,767	ЗІ
	ЕІ/2	Этанол	-	0,425	ЗІ
ОН	рКа	50% этанол	0,48	0,135	30
COOCH_3	$\downarrow \text{C=O}$	CCl_4	-	0,36І ^а)	9
	$\Delta(\text{C=O})$	CCl_4	-	0,434	9
	Интегральная интенсивность				
	ЕІ/2	ДМФА	-	0,525 ^б)	9
NH_2	К	Бензол	1,05	0,286 ^в)	32
	рКа	50% этанол	0,78	-	30
	рКа	H_2O	0,83	0,147	-
	$\downarrow \text{NH}_2$	ДХЭ	0,86	0,232	-
	$\downarrow_{\text{OS}} \text{NH}_2$	ДХЭ	0,98	0,263	-

а) По данным 9 для системы бензола $\downarrow \text{C=O} = 1726,9 + 14,2 \text{ Г}$ б) Из 9 : $\text{ЕІ/2} = 1,86І - 0,817 \text{ Г}$ (для бензола)в) Рассчитано нами из значений , найденных по формуле

$$\rho = -\lg f / 5 \text{ NO}_2 .$$

метод соответствует различным состояниям исследуемой системы. Однако, ещё большее влияние на передачу электронных эффектов оказывает природа реакционного центра. Так, при замене донорных окси- и аминогрупп на электроноакцепторные нитро- и карбометоксигруппы наблюдается резкое возрастание значений \bar{w}' . Причина, по-видимому, в том, что между изучаемым электронодонорным мостиком и акцепторным реакционным центром возникает прямое полярное сопряжение, резко увеличивающее передачу электронных влияний в исследуемой системе. В то же время при изучении кинетики химических реакций электронная природа реакционного центра может сильно меняться в переходном состоянии в зависимости от механизма взаимодействия компонентов и таким образом, изменять степень его взаимодействия как с ароматической системой, так и с заместителем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все исследованные соединения были получены и очищены по известным методам, их константы соответствовали литературным ³³. ИК - спектры снимали не менее 5 раз в растворе очищенного ³⁴ дихлорэтана на спектрофотометре Р-20. Калибровка прибора постоянно проверялась с помощью газообразного аммиака и полистирола. Концентрация аминов в растворе ДХЭ составляла $\sim 5,10^{-3}$ м/л, толщина поглощающего слоя равнялась 4 мм. Константы ионизации определяли спектрофотометрическим методом ¹⁴ в водных ацетатно-уксусных растворах ($C_{ам} \approx 5,10^{-5}$ м/л), содержащих 2% этилового спирта. С учетом поправки на ионную силу растворов получают термодинамические константы основности (pK_a).

Расчет корреляционных параметров проводили на ЭВМ М-222 по методу наименьших квадратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.М.Литвиненко, Р.С.Попова, А.Ф.Попов
ДАН СССР, 193, 593 (1970).
2. Н.В.Старцева, Ч.С.Франковский, Н.Г.Чаботова
ЖОрХ, 7, 537 (1971).
3. A.E. Brodsky, L.L. Gordienko, L.S. Degtiarev,
Electrochim. Acta, 13, 1095 (1968).
4. Л.М.Литвиненко, Е.В.Титов, Р.С.Чешко,
М.В.Цавинская, В.И.Рыбаченко, ЖОрХ, 2, 1895 (1966).
5. Л.М.Литвиненко, Р.С.Чешко, А.Д.Гофман,
ЖОХ, 27, 758 (1957).
6. Ч.С.Франковский, Э.П.Элькис, Л.Д.Вородкина
ЖОрХ, 6, 2305 (1970).
7. K. Bocek, A. Mangini, R. Zahradnik, J.Chem.Soc.,
1963, 255.

8. А.Я.Каминский, В.М.Иванова, С.С.Титис,
Э.Г.Каминская, Л.И.Хабарова, СССР, 8, 343 (1971).
9. В.М.Иванова, А.Я.Каминский, С.С.Титис, И.М.Сосонкин,
Э.Г.Каминская, Л.И.Хабарова, Г.Л.Дорошина,
С.И.Буга, СССР, 8, 731 (1971).
10. A. Courville, D. Peltier, Bull.Soc.Chim. France,
1967, 2164.
11. P.J. Krueger, Proc. Roy. Soc., A 243, 143 (1957).
12. S. Califano, R. Moccia, Gazz. chim. ital., 86, 1014
(1956).
13. C. Laurence, B. Wojtkowiak, Bull. Soc. chim. France,
1971, N 9, 3124.
14. А.Альберт, Е.Сергент, Константы ионизации кислот и
оснований, "Химия". М.Л. (1964).
15. P.J. Kreuger, Can. J. Chem., 40, 2300 (1962).
16. J.C. Halle, R. Schaal, Bull.Soc.Chim. France, 1972,
3785.
17. М.Р. Ягудаев, Ю.Н. Шейнкер, Изв. АН СССР, сер.хим.,
1963, 2230.
18. Я.С. Бобович, Опт. и спектр., 20, 252 (1955).
19. L.P. Hammett, Physical Organic Chemistry, Ch. 7, Mc.
Graw-Hill, New-York, 1940.
20. Справочник химика, Т.3. Химия М.Л., 1967, с. 98.
21. Там же, с. 959.
22. M. Yoshioka, K. Hamamoto, T. Kulota, Bull. Chem. Soc.
Japan, 35, 1723 (1962)
23. Л.М. Литвиненко, А.П. Греков, ЖОХ, 26, 3591 (1956), 27,
234 (1957).
24. E. Czerwinska-Fejgin, W. Polaczkowa, Roczn. Ch. 41,
1759 (1967).
25. N.F. Hall, J. Am. Chem. Soc. 52, 5115 (1930).
26. М.А. Мданов, В.И. Минкин, Корреляционный анализ в орга-
нической химии, изд. РГУ, Ростов, 1966, стр. 56.

27. В.А. Палъм, Основы количественной теории органических реакций, Химия, Л-д, 1967.
28. Л.М. Литвиненко, Р.С. Чешко, Р.С. Попова, PCOC, 1964 I (2), 20.
29. В.А. Палъм. Корреляционные уравнения в органической химии, т. 2, Тарту, 1962, с. 136.
30. Ч.С. Франковский, Докторская диссертация, Ленинград, 1973, автореферат.
31. Г.С. Миронов, В.А. Устинов, М.Ч. Фарберов, Г.Г. Крюкова, ЖОрХ, 9, (2), 351 (1973).
32. Л.М. Литвиненко, Р.С. Чешко, Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии, т. 2, Тарту, 1963, с. 40.
33. Beilst., 12, Berlin, 1931.
34. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, И.М., 1958.

ОСНОВНОСТЬ И СТРОЕНИЕ АЗОМЕТИНОВ И ИХ
СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ.

ХУ. ДИАЛКИЛГИДРАЗОНЫ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ*

В.А.Брень, Т.М.Стульнева, В.И.Минкин

НИИ физической и органической химии РГУ
г.Ростов-на-Дону

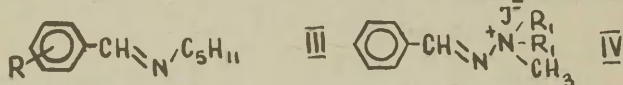
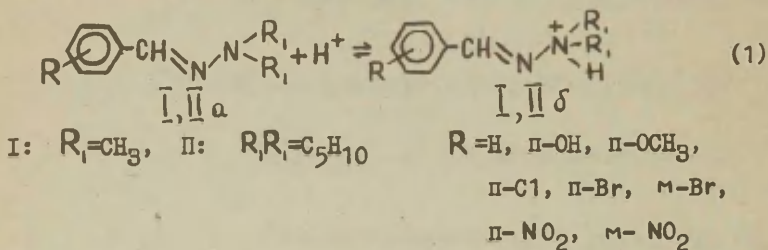
Поступило 1 октября 1974 г.

Методом потенциометрического титрования в ацетонитриле при 25° определены константы ионизации двух серий диалкилгидразонов ароматических альдегидов. С помощью корреляционного анализа выявлено отличие гидразонов от подобных им азометинов в реакции протонирования. Причиной этому служит различный характер реакционных центров: иминный - у азометинов и аминный - у гидразонов. Спектральные исследования подтверждают правильность сделанных выводов.

С целью сравнения поведения гидразонов ароматических альдегидов в реакции протонирования (1) с жирноароматически-

* Сообщение ХІУ см 1.

ми азометинами III нами были синтезированы гидразоны замещенных бензальдегидов I, II и определена их основность.



Для выяснения положения протонирования в молекулах I, П, содержащих два нуклеофильных центра - аминный и иминный атомы азота - было проведено изучение электронных спектров поглощения и ИК-спектров гидразонов типа I, П, IУ, У. В литературе имеется четкое доказательство того, что метилирование молекул гидразонов типа I, П проходит по аминному атому азота, который, следовательно, считается более нуклеофильным, чем иминный ²⁻⁵. Однако вопрос о том, какой из этих центров является более основным, не выяснен до конца, хотя большинство авторов отдадут предпочтение протонированию аминного атома азота ⁵⁻⁷. В некоторых случаях полагают, что сопряженная кислота может образоваться по иминному центру ⁸.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидразоны I, II были получены путем конденсации соответствующего альдегида и гидразина и очищены путем перегонки в вакууме или многократной перекристаллизацией из спирта.

Иодметилаты IY были синтезированы взаимодействием гидразонов с иодистым метилом в абсолютном бензоле. IY $R_1=CH_3$: Т.пл. = 245° ; $R_1R_2=C_5H_{10}$: Т.пл. = 158° . Перхлораты у получены действием 72% хлорной кислоты на бензолный раствор соответствующего гидразона. у $R_1=CH_3$: Т.пл. = 78° ;

$R_1R_2=C_5H_{10}$: Т.пл. = 124° . Синтез азометинов типа III описан в 9.

Все соединения были проанализированы, данные элементарного анализа соответствуют их формулам. Т.пл. и Т.кип. соединений I и II приведены в табл.1.

Термодинамические константы ионизации сопряженных кислот гидразонов и азометинов определены, как описано ранее 9,10. Значения pK_a^T представлены в табл.1. ИК-спектры были получены на приборе Specord JR-71. электронные спектры поглощения получены на приборе Specord UV-VIS (ГДР).

Таблица 1. Характеристики соединений I, II

Свой-ство : H : n-OH : n-OCN : n-CN₃ : n-Cl : n-Br : m-Br : m-NO₂ : n-NO₂

Соединение I

Т.пл.	120°/	155°	110°	-	68°	-	-	55°	110°
Т.кип.	10мм.		115°/						
	рт.ст.		10мм.						
			рт.ст.						

pK_a^T	10,14	11,13	10,95	-	9,61	-	-	8,41	7,78
----------	-------	-------	-------	---	------	---	---	------	------

Соединение II

Т.пл.	58°	160°	48°	117°/	-	68°	117°/	67°	88°
Т.кип.	60°		50°	6-7мм.		70°	7мм.		90°
				рт.ст.			рт.ст.		

pK_a^T	11,26	12,34	12,10	11,71	-	10,70	10,46	9,64	9,22
----------	-------	-------	-------	-------	---	-------	-------	------	------

Соединение III

pK_a^T	13,29	14,80	14,76	13,83	12,68	-	-	11,31	10,01
----------	-------	-------	-------	-------	-------	---	---	-------	-------

Таблица 2. Спектральные характеристики соединений I, II, IV, V.

Соединение	Раст-: вори- тель :	УФ-спектр λ макс, нм : ($\epsilon \cdot 10^3$)	ИК-спектр ν см ⁻¹ (в вазелиновом масле)
I (R=H)	M DMCO H ₂ SO ₄	227 (8,1) 302 (17,2) 305 (17,0) 303 (20,1)	1580, 1620
IV (R ₁ =CH ₃)	CH ₃ CN	255 (15,7)	1580, 1615, 1632
V (R ₁ =CH ₃)	M CH ₃ CN	255 (27,8) 250 (8,4)	1590, 1620, 1632
II (R=H)	M H ₂ SO ₄	225 (7,8) 215 (9,8)	305 (16,8) 300 (19,9) 1570, 1600
IV (R ₁ , R ₂ =C ₅ H ₁₀)	CH ₃ CN	257 (16,5)	1595, 1620, 1640
V (R ₁ , R ₂ =C ₅ H ₁₀)	M CH ₃ CN	260 (29,6) 250 (30,6)	1595, 1620, 1642

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электронные спектры поглощения соединений I и II (R=H) полностью идентичны между собой и состоят из двух полос в районе 225 нм и 330 нм (табл.2, рис.1)

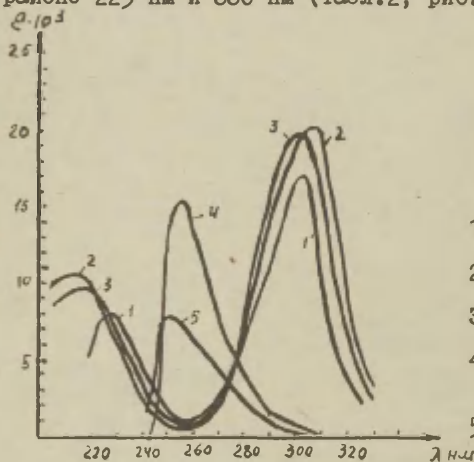


Рис.1

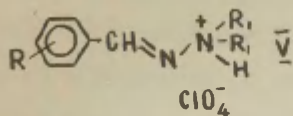
Спектры поглощения

- 1 - соединения I в спирте (R=H)
- 2 - соединения I в H₂SO₄ (R=H)
- 3 - соединения II в H₂SO₄ (R=H)
- 4 - соединения IV в ацетонитриле (R₁=CH₃)
- 5 - соединения V в ацетонитриле (R₁=CH₃)

В спектрах растворов перхлоратов этих гидразонов при pH, достаточной для смещения равновесия (1) полностью вправо, проявляется поглощение протонированных молекул I,Пб, совпадающее с электронными спектрами четвертичных солей, имеющих структуру IU (рис.1).

При растворении в концентрированной серной кислоте происходит, очевидно, солеобразование по обоим атомам азота, и длинноволновая полоса по сравнению с поглощением монопротонированного соединения У сдвигается уже батохромно к $\lambda = 300\text{nm}$. Такое понижение частоты поглощения наблюдается при протонировании иминного азота в молекулах азометинов III¹³.

Изложенные данные позволяют предположить, что первичное протонирование молекул I,П происходит, как и образование четвертичных алкильных солей, по аминному атому азота, что в условиях титрования в ацетонитриле нет дипротонирования и структура сопряженных кислот гидразонов I,П отвечает формуле У:



В правильности этого предположения можно убедиться, проанализировав ИК-спектры соединений I,П, IU, У.

Для спектров гидразонов I,П характерны полосы в районе $1600-1620\text{ cm}^{-1}$, отвечающие вместе с частотами $1580-1590\text{ cm}^{-1}$ колебаниям C=N связи и C=C связей ароматического кольца. В иодметилатах IU и перхлоратах У эти характеристичные полосы сдвигаются в коротковолновую сторону (табл.2), причем коле-

бательные спектры У полностью идентичны соответствующим спектрам IУ, обладающих, как известно, аммониевой структурой. Следовательно, протонирование, как и метилирование, затрагивает не связь $C=N$, а аминный атом азота.

При потенциометрическом титровании гидразонов I, II хлорной кислотой наблюдается только один скачок, что соответствует протонированию в их молекулах прежде всего аминного атома азота и резкому понижению основности соседнего с ним иминного.

Из величин констант pK_a^T , представленных в табл.1, можно видеть, что основность соединений I и II ниже, чем у алкилиминов III - производных тех же альдегидов. Существенное снижение основности гидразонов I и II по сравнению с диметиламином ($pK_{CH_3CN} = 18,73$, $pK_{H_2O} = 10,64$) и пиперидином ($pK_{CH_3CN} = 18,92$, $pK_{H_2O} = 11,22$), соответственно, свидетельствует о значительном электроноакцепторном воздействии арилазометиновой группы на реакционный центр - аминный азот. Основность аминокпиперидиновых гидразонов II выше соответствующих диметилгидразонов I примерно на 1,2-1,4 ед.рК, что соответствует большей основности пиперидина по сравнению с диметиламином¹⁴. Константы ионизации сопряженных кислот гидразонов в обеих реакционных сериях I и II коррелируют лучше всего с σ -константами заместителей R, что отводит незначительную роль эффектам сопряжения в основаниях I, IIa и их сопряженных кислотах I, IIб. В то же время в сопряженных кислотах азометинов III эффект прямого полярного взаимодействия

п-заместителей с реакционным центром выражен намного сильнее о чем свидетельствует превосходная корреляция величин ρ_K^{III} электрофильными σ^+ -константами.

Таблица 3. Корреляционные параметры уравнения Юкава-Цуно (2)

Реакци- онная серия	ρ°	$\tau_{\text{ю-ц}}$	R	S	$\sigma_{\rho K}$	$\sigma_{\rho^{\circ}}$	$\rho K^{\circ}_{\text{выч}}$
I	2,787	0,284	0,992	0,27	0,17	0,316	10,13
II	2,453	0,367	0,995	0,21	0,08	0,165	11,25
III	2,926	0,603	0,995	-	0,09	0,181	13,20

Наиболее наглядно это отличие реакционных серий I и II от III демонстрируют результаты многопараметровых корреляций по уравнениям (2), (3) и (4), (табл.3,4).

$$\lg \frac{K}{K^{\circ}} = \rho^{\circ} (\sigma^{\circ} + \tau \Delta \sigma_c^+) \quad (2)$$

$$\lg \frac{K}{K^{\circ}} = \rho_1 \sigma_1 + \rho_c \sigma_c^+ \quad (3)$$

$$\lg \frac{K}{K^{\circ}} = \rho_1 \sigma_1 + \rho_c \sigma_c^+ + \rho_2 \sigma_1 \sigma_c^+ \quad (4)$$

Обращает на себя внимание значительная величина параметра τ характеризующего степень сопряжения заместителей с реакционным центром для реакционной серии иминов III и примерно вдвое меньшее значение τ для гидразонов I и II (табл.3). Если величины индукционных реакционных констант ρ_1 приблизительно одинаковы для всех реакционных серий I-III, то ρ_c^+ -константа, отвечающая суммарному эффекту сопряжения, более значительна опять же в III серии (табл.4).

Таблица 4. Корреляционные параметры уравнений (3) и (4).

Реакц.:Урав- серия :нение:		ρ_J	ρ_C^+	ρ_{Jc}	R	S	δ_{pk}	δ_{pJ}	δ_{pC^+}	$\delta_{p_{Jc}}$	$\rho K_{\text{выт.}}$
I	3	2870	1533	-	0989	031	022	0431	0186	-	1013
	4	2778	0467	3958	0997	013	013	0249	0368	1307	1013
II	3	2485	1463	-	0992	028	011	0237	0123	-	1126
	4	2596	0767	2508	0996	015	009	0189	0323	1114	1135
III	3	2841	2130	-	0996	-	009	0179	0071	-	1323
	4	2835	2138	0046	0996	-	009	0204	0119	0473	1323

Результаты корреляций по уравнению (4) (табл.4) наглядно демонстрируют еще одно отличие реакционных серий I и II от азометинов III. Оно проявляется в значительных величинах констант ρ_{Jc} , оценивающих степень взаимозависимости при передаче J и C-эффектов в гидразонах I и II. Применение перекрестного члена $\rho_{Jc} \phi_J \phi_C^+$ в уравнении (4) резко снижает величину конъюгативной константы ρ_C^+ для серий I и II и практически не затрагивает значение индукционной константы ρ_J (ср. корреляцию по уравнению (3)). Это свидетельствует о том, что нарушение аддитивности в передаче электронных влияний заместителей на реакционный центр в гидразонах сказывается, в основном, на конъюгативной составляющей.

Причиной такого взаимного влияния C и J-эффектов может служить специфическое пространственное строение гидразонов, при котором p-электроны крайнего атома азота, ответственные за основность, могут взаимодействовать как с π -

так и с δ -остовом остальной части молекулы 5.

Все различия в поведении соединений I, П по сравнению с III могут быть приписаны разным типам реакционных центров в них - иминному в III и аминному - в I и П. Электронодонорные заместители в гидразонах I, П проявляют довольно сильное мезомерное влияние, индукционный эффект у них невелик и сравним с эффектом прямого полярного сопряжения по величине.

Электроноакцепторные заместители (Cl , Br , NO_2) осуществляют взаимодействие с реакционным центром, в основном, по индукционному механизму.

ЛИТЕРАТУРА

1. К.А.Цхададзе, В.А.Брень, В.И.Минкин, Реакционная способность органических соединений, II, 495 (1974).
2. R.F.Smith, L.E.Walker, J. Org. Chem., 27, 4372 (1962)
3. К.Н.Зеленин, Б.В.Иоффе, Вести ЛГУ, 1968, 159.
4. G.R.Newcome, N.S.Bhacca, J. Org. Chem., 36, 1719 (1971)
5. В.В.Зверев, Ю.П.Китаев, Ж.С.Х., 15, 128 (1974).
6. N.V.Sidwick, "The Organic Chemistry of Nitrogen", Oxford Univ. Press, London, p. 21.
7. D.C.Jffland, M.P.McAneny, D.J.Wefer, J. Chem. Soc., (C), 1969, 1703.
8. Ю.П.Китаев, В.И.Савин, В.В.Зверев, Г.В.Попова, ХГС, 1971, 559.
9. В.И.Минкин, В.А.Брень, Е.Н.Малышева, Реакционная способность орг. соедин., 5, 565 (1968).
10. В.И.Минкин, В.А.Брень, Реакционная способность орг.соед., 4, 112 (1967).

11. О.В.Свердлова, "Электронные спектры в органической химии", Химия, Л., 1973, стр.116.
12. G.J.Karabatsos, R.A.Taller, F.M.Vane, Tetr. Let, 1964, 1081.
13. В.И.Минкин, В.А.Брень, М.И.Княжанский, Е.И.Мальшева, Реакц.способн.орг.соед., 5, 978 (1968).
14. J.F.Coetzee, G.R.Padmanabhan, J. Am. Chem. Soc., 87, 5005 (1965).

ОСНОВНОСТЬ И СТРОЕНИЕ АЗОМЕТИНОВ И ИХ СТРУКТУРНЫХ
АНАЛОГОВXIV. ПЕРЕДАЧА ЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ
В ПОЛИЕНОВЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АЗОМЕТИНАХ^{*})

К.А.Цхададзе, В.А.Брень, В.И.Минкин

Институт физической и органической химии при
Ростовском-на-Дону государственном университете

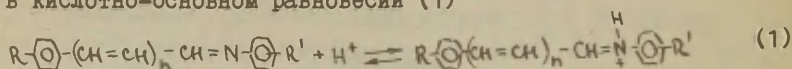
Поступило 10 октября 1974 г.

Методом потенциометрического титрования (в ацетонитриле при 25⁰) определены термодинамические константы ионизации нескольких серий полиеновых ароматических азометиннов. Проведен многопараметровый корреляционный анализ полученных результатов. Выявлена большая роль индукционного эффекта при передаче электронных влияний со стороны альдегидной части молекул на реакционный центр. Этот эффект затухает сравнительно слабо при увеличении числа виниленовых звеньев, разделяющих заместитель и реакционный центр. Вычислены величины мостиковых эффектов виниленовых звеньев для электронных взаимодействий различного характера.

Ранее нами было изучено влияние заместителей R и R'

* Сообщение XIII см ¹.

на основность винилогов ароматических азометинов А ($n = 1$) в кислотно-основном равновесии (1)



где $R, R' = n\text{-OH}, n\text{-OCH}_3, \text{H}, n\text{-Cl}, n\text{-Br}, n\text{-I}, n\text{-COOC}_2\text{H}_5, n\text{-NO}_2, n\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$.

В задачи настоящего исследования входили:

1. Оценка электронного влияния со стороны варьируемых заместителей R в реакционных сериях А с $n = 2$,
2. Установление роли различных электронных эффектов и влияние удлинения сопряженной цепи ($n = 0, 1, 2$) при передаче влияния от заместителя R на реакционный азометиновый центр путем сравнения параметров, полученных из корреляционных уравнений.

С этой целью нами были синтезированы полиеновые альдегиды $R-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CHO}$ ($n = 1, 2$) по методикам^{2,3}, где $R = \text{H}, \text{CH}_3\text{O}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{NO}_2$. Из них путем конденсации с соответствующими ароматическими аминами были получены азометины типа А, для которых измерены константы ионизации их сопряженных кислот pK_a^T по методике⁴ в безводном ацетонитриле.

Точки плавления ранее не известных азометинов и величины их pK_a^T представлены в табл.1. Элементарный анализ соединений соответствовал составу А.

Для других реакционных серий значения pK_a^T входящих в них азометинов взяты из предыдущих работ^{4,5,6}. Всего было включено в рассмотрение 17 реакционных серий соединений типа А, обозначения их приведены в табл.2.

Таблица 1. Температуры плавления и pK_a^T (25°) азометинов в ацетонитриле.

Реакционная серия	Свой- ство	H	$n\text{-OCH}_3$	$n\text{-CH}_3$	$n\text{-Br}$	$n\text{-Cl}$	$n\text{-NO}_2$	$n\text{-NO}_2$
III $R\text{-O}-(\text{CH}=\text{CH})_2\text{-CH}=\text{N-O}$	T.пл. OCT pK_a^T	107- 108 1233	145 1275		139- 140 1214	126- 127 1220		149- 150 1179
VI $R\text{-O}-(\text{CH}=\text{CH})_2\text{-CH}=\text{N-O-CH}_3$	T.пл. OCT pK_a^T	147 199 1299	198- 199 1353		189- 190 1284	175 1290		209 1246
VIII $R\text{-O-CH}=\text{CH-CH}=\text{N-O-Cl}$	T.пл. OCT pK_a^T	111 1084	134 1167	130- 131 1142			99 1007	164 982
IX $R\text{-O}-(\text{CH}=\text{CH})_2\text{-CH}=\text{N-O-Cl}$	T.пл. OCT pK_a^T	132 1157	161- 162 1211		154 1145	163- 164 1148		178- 179 1097
XI $R\text{-O-CH}=\text{CH-CH}=\text{N-O-OH}$	T.пл. OCT pK_a^T	132 1245	148 1329	196 1278	192- 193 1201		192 1160	205 1135
XIII $R\text{-O-CH}=\text{CH-CH}=\text{N-O-CH}_3$	T.пл. OCT pK_a^T	79- 80 1201	129 1288	124 1237			128 1106	143- 144 1082
XV $R\text{-O-CH}=\text{CH-CH}=\text{N-O-COOC}_2\text{H}_5$	T.пл. OCT pK_a^T	91- 92 1044	101 1124		135 1000		103 962	173- 174 933
XVI $R\text{-O-CH}=\text{N-O-N(CH}_3)_3$ ClO_4^-	T.пл. OCT pK_a^T	237- 238 756	233- 234 898	247- 248 816	265 694	238- 239 704	191- 192 618	209- 210 570
XVII $R\text{-O-CH}=\text{CH-CH}=\text{N-O-N(CH}_3)_3$ ClO_4^-	T.пл. OCT pK_a^T	242- 243 938	251- 252 1046	242 988	264- 265 907		228- 229 839	239- 240 817

Таблица 2. Корреляционные параметры уравнения (2)
для реакционных серий А ж)

№ серии:	R'	$\frac{n}{(в\ A)}$	m	ρ°	$\tau_{ю-ч}$	R	S	$\delta\rho^\circ$
I	H	0	9	2,556	0,640	0,992	0,17	0,152
II	H	1	6	1,321	1,343	0,994	0,11	0,328
III	H	2	5	0,700	0,727	0,997	0,04	0,065
IV	ОСН ₃	0	9	2,564	0,670	0,997	0,08	0,088
V	ОСН ₃	1	6	1,566	0,856	0,996	0,14	0,266
VI	ОСН ₃	2	5	0,671	1,054	0,998	0,03	0,055
УП	С1	0	5	2,477	0,683	0,999	0,06	0,098
УШ	С1	1	5	1,393	0,631	0,993	0,13	0,158
IX	С1	2	5	0,765	0,880	1,000	0,01	0,010
X	ОН	0	4	2,611	0,596	0,999	0,03	0,064
XI	ОН	1	6	1,309	0,827	0,993	0,14	0,140
XII	СН ₃	0	5	2,537	0,875	0,996	0,23	0,191
XIII	СН ₃	1	5	1,450	0,734	0,999	0,05	0,061
XIV	COOC ₂ H ₅	0	10	2,260	0,890	0,996	0,09	0,085
XV	COOC ₂ H ₅	1	5	1,270	0,828	0,990	0,15	0,207
XVI	$\dot{N}(CH_3)_3$	0	9	2,143	1,005	0,993	0,28	0,211
XVII	$\dot{N}(CH_3)_3$	1	7	1,538	0,915	0,997	0,11	0,101

ж) m - число соединений в реакционной серии

R - коэффициент корреляции

S - стандартное отклонение

δ - среднеквадратичная ошибка

$\tau_{ю-ч}$ - параметр в уравнении (2)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все рассмотренные серии I-XII имеют варьируемый заместитель R в альдегидном ядре, и свойства их могут быть сопоставлены как в группах с одинаковыми R' (например I-III, IV-VI, X-XI и т.д.), так и с точки зрения влияния заместителей R', подбор которых довольно широк - от электронодоноров (CH_3 , OCH_3) до акцепторов ($\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, COOC_2H_5).

Зависимость основных свойств азометинов от увеличения на группу $-\text{CH}=\text{CH}-$ проводящего влияния мостика уже рассматривалось нами для реакционных серий I-II и IV-V ⁶. Следует отметить, что во всех сериях с одинаковыми R' основность соответствующих азометинов увеличивается при введении в молекулу одной, и еще больше - двух виниленовых групп.

Константы ионизации сопряженных кислот азометинов в каждой из реакционных серий I-XII лучше всего коррелируют по многопараметровым уравнениям (2) - (5) с константами, отвечающими значительному эффекту прямого полярного сопряжения электронодонорных R с иммониевой группой в В. Это указывает также на однотипность влияния заместителей R на изменение свободной энергии реакции (I) независимо от числа виниленовых звеньев между R и реакционным центром. С ростом n в молекулах А с одинаковым R' величины реакционных констант всех типов уменьшаются, что связано с удалением реакционного центра от заместителей (табл.2,3)

$$\lg \frac{K}{K^0} = \rho^0 (\sigma^0 + r \Delta \sigma_c^+) \quad (2)$$

Таблица 3. Корреляционные параметры уравнений (3) и (4)

№ серии:	ρ_2	ρ_2^*	R	S	$\delta \rho_2$	$\delta \rho_2^*$
1	2	3	4	5	6	7
I	2,609	1,925	0,991	0,14	0,163	0,086
II	1,566	1,576	0,993	0,13	0,371	0,122
III	0,730	0,578	0,998	0,03	0,046	0,024
IV	2,669	1,989	0,999	0,07	0,067	0,035
V	1,798	1,367	0,997	0,09	0,222	0,073
VI	0,701	0,681	0,998	0,03	0,056	0,030
VII	2,456	2,014	0,999	0,08	0,135	0,070
VIII	1,437	1,084	0,993	0,13	0,171	0,118
IX	0,758	0,714	0,999	0,01	0,019	0,010
X	2,585	1,989	0,999	0,09	0,193	0,098
XI	1,390	1,136	0,995	0,12	0,132	0,093
XII	2,807	2,264	0,997	0,26	0,285	0,149
XIII	1,477	1,221	0,999	0,05	0,064	0,044
XIV	2,426	1,907	0,996	0,09	0,123	0,086
XV	1,394	1,096	0,993	0,13	0,206	0,116
XVI	2,333	2,075	0,994	0,27	0,218	0,117
XVII	1,615	1,418	0,998	0,09	0,093	0,065

Продолжение таблицы 3

№ серии:	ρ_{CH}	ρ_{CH}	ρ_{CH}	ρ_{CH}	ρ_{CH}	ρ_{CH}
1	2	3	4	5	6	7
I	3,084	2,224	0,984	0,20	0,411	0,201
II	1,526	1,483	0,994	0,11	0,230	0,125
III	0,755	0,666	0,984	0,09	0,179	0,098
IV	3,133	2,254	0,984	0,20	0,404	0,198
V	1,834	1,367	0,989	0,15	0,320	0,174
VI	0,700	0,791	0,982	0,10	0,212	0,115
VII	2,417	2,397	0,999	0,08	0,196	0,106
VIII	1,464	1,332	0,992	0,13	0,280	0,173
IX	0,767	0,836	0,993	0,07	0,135	0,074

Величины ρ в уравнении Юкава-Цуно (2) с увеличением числа звеньев $-\text{CH}=\text{CH}-$ несколько возрастают для серий с электронодонорными R' (OH , OCH_3) и остаются сравнимыми или уменьшаются для индифферентных или акцепторных постоянных заместителей.

Сравнение величин индукционной (ρ_z) и мезомерной (ρ_c^+) реакционных констант (табл.3), полученных из двухпараметровой корреляции (3), позволяет заключить, что обе они уменьшаются примерно одинаково с ростом числа полиеновых звеньев, причем ρ_z всегда остается больше ρ_c^+ для R' любого характера.

$$\lg \frac{K}{K_0} = \rho_3 \sigma_3 + \rho_2^+ \sigma_2^+ \quad (3)$$

Сущность результатов не изменяется и при использовании уравнения Свена-Лаптона (4) для серий, коррелируемых σ^+ 7:

$$\lg \frac{K}{K_0} = \rho_{\sigma^+} F \cdot f + \rho_{R^+} R \cdot r \quad (4),$$

где $F \cdot f$ и $R \cdot r$ - параметры, характеризующие соответственно индукционное и резонансное влияние заместителей,

ρ - отвечающие им реакционные константы.

Здесь, однако, выявляется очень незначительное преимущество резонансных влияний перед индукционными в сериях УІ и ІХ.

Итак, анализ по многопараметровым уравнениям (3) и (4) свидетельствует даже о некотором преобладании индукционных эффектов над мезомерными, несмотря на увеличение числа звеньев $-\text{CH}=\text{CH}-$, отделяющих заместитель от реакционного центра. Такое слабое затухание J -эффекта наводит на мысль о значительной роли π -электронных орбиталей в передаче индукционного влияния заместителей через систему сопряженных связей наряду с механизмом по σ -взаимодействию, что находится в согласии с аналогичным мнением авторов ⁸.

С целью проверки принципа аддитивности и независимости передачи электронных эффектов в сериях А в реакции (1) была проведена корреляция по многопараметровому уравнению (5), где величина $\rho_{3,2} \sigma_3 \sigma_2^+$ служит мерилем неаддитивных взаимодействий

$$\lg \frac{K}{K_0} = \rho_3 \sigma_3 + \rho_2^+ \sigma_2^+ + \rho_{3,2} \sigma_3 \sigma_2^+ \quad (5).$$

Таблица 4. Корреляция по уравнению (5)

№ серии:	ρ_2	ρ_2^*	$\rho_{2,c}$	R	s	$\delta \rho_2$	$\delta \rho_2^*$	$\delta \rho_{2,c}$	δR
III	0,729	0,640	-0,212	0,999	0,02	0,045	0,063	0,200	0,02
UI	0,698	0,784	-0,354	0,999	0,02	0,040	0,056	0,177	0,02
UII	2,445	1,684	1,156	1,000	0,01	0,036	0,056	0,184	0,02
UIII	1,417	1,594	1,813	0,996	0,08	0,163	0,457	1,576	0,09
IX	0,759	0,672	0,144	1,000	0,00	0,001	0,001	0,003	0,00
XI	1,355	1,368	0,791	0,996	0,09	0,138	0,264	0,839	0,07
XUII	1,579	1,626	0,725	0,998	0,06	0,089	0,165	0,525	0,04

Как видно из таблицы 4, для наиболее типичных реакционных серий величины $\rho_{2,c}$ почти всегда значительно ниже значений ρ_2 и ρ_2^* , а среднеквадратичные погрешности $\delta \rho_{2,c}$ зачастую велики и сравнимы с самими величинами $\rho_{2,c}$. Следовательно, принцип аддитивности и независимости передачи J- и C-эффектов заместителей R в реакционных сериях I-XUII соблюдается.

Ранее мы проводили оценку вклада каждого заместителя в реакционных сериях A ($n = 0,1$) в изменение свободной энергии реакции протонирования (1) по индукционному, мезомерному механизмам и по типу прямого полярного сопряжения ^{4,6}

Таблица 5. Индукционная (J), мезомерная (M) составляющие свободной энергии и составляющая прямого полярного сопряжения (C), ккал/моль.

Реакц. серия	эффект	H	n-OCH ₃	n-Cl	n-Br	n-NO ₂
1	2	3	4	5	6	7
	J	0	-0,249	-0,469	-0,448	-0,627
III	M	0	0,401	0,210	0,200	-0,070
	C	0	0,490	0,081	-0,011	-0,039

Продолжение табл.5

1	2	3	4	5	6	7
	У	0	-0,239	-0,449	-0,480	-0,603
УІ	М	0	0,385	0,202	0,193	-0,065
	С	0	0,590	0,124	0,083	-0,055
	У	0	-0,258	-0,486	-0,465	-0,651
ІХ	М	0	0,425	0,204	0,194	-0,111
	С	0	0,570	0,159	0,108	-0,057

В таблице 5 представлены аналогичные данные для реакционных серий Ш, УІ и ІХ с двумя группами $-\text{CH}=\text{CH}-$. Судя по результатам, характер энергетических составляющих сохраняется и здесь. Так, электронодонорные заместители (OCH_3) проявляют сильные мезомерное действие и эффект прямого полярного сопряжения; $n\text{-C1}$ и $n\text{-Br}$ -заместители действуют, в основном, по индукционному и М -эффектам; электроноакцептор $n\text{-NO}_2$ осуществляет взаимодействие с реакционным центром почти целиком за счет индукционной составляющей.

Таблица 6. Величины мостиковых эффектов^{ж)} одной (π_{1F}^k) и двух (π_{2F}^k) групп $-\text{CH}=\text{CH}-$.

серия:	π_{1F}^k	π_{2F}^k	π_{1F}^k	π_{2F}^k	π_{1F}^k	π_{2F}^k	π_{1F}^k	π_{2F}^k	π_{1F}^k	π_{2F}^k
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
II	0,52		0,60		0,82		0,49		0,67	
III	0,53	0,27	0,47	0,28	0,37	0,30	0,50	0,24	0,45	0,30
У	0,61		0,67		0,69		0,59		0,61	
ХІ	0,43	0,26	0,39	0,26	0,50	0,34	0,38	0,22	0,58	0,35
УШ	0,56		0,58		0,54		0,60		0,56	
ІХ	0,55	0,31	0,53	0,31	0,66	0,35	0,53	0,32	0,63	0,35
ХІ	0,50		0,54		0,57					

Продолжение табл.6

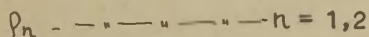
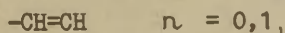
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
XIII	0,57		0,53		0,54					
XV	0,56		0,57		0,57					
XVII	0,72		0,70		0,68					

* Индексы k в π^k отвечают типу ρ в корреляционных уравнениях (2) - (4).

Таблица 6 содержит величины мостиковых эффектов электронной проводимости (π_{1F}) и (π_{2F}) групп $-\text{CH}=\text{CH}-$

$$\pi = \frac{\rho_n}{\rho_0},$$

где ρ_0 - реакционная константа серий с количеством



Анализ величин мостиковых эффектов позволяет сделать следующие заключения.

Значения всех величин π_{1F} лежат, как правило, в пределах 0,5-0,7 независимо от характера ρ , взятых для расчета. Эти величины находятся в согласии с данными, полученными для оценки проводимости групп $-\text{CH}=\text{CH}-$ в полиеновых карбонильных соединениях ⁹.

В реакционных сериях III и IV с $R' = \text{H}$ и OCH_3 наблюдается уменьшение трансмиссионных свойств второй группы $-\text{CH}=\text{CH}-$ как по индукционному (π_{1F}^I)_{III} < (π_{1F}^I)_{IV}, (π_{1F}^I)_{UI} < ($\pi_{1F}^I)_U, так и по мезомерному механизмам (π_{1F}^e)_{III} < (π_{1F}^e)_{IV}, (π_{1F}^e)_{UI} < (π_{1F}^e)_U.$

В то же время для реакционных серий V-IX с $R' = \text{C1}$ не-

которая заниженная индукционная проводимость второго виниленового мостика в IX серии компенсируется выигрышем в проводимости по π -связям по сравнению с УШ серией. О том же свидетельствует сравнение величин π_{1c}^{F1} и π_{1c}^{R2} в этих реакционных сериях.

Достаточно хорошую сходимость обнаруживают и результаты проводимости электронных эффектов через 2 виниленовые группы; обычно значения их лежат в пределах 0,25–0,35, что также согласуется с результатами работы ⁹.

В основном, электронные эффекты в азометинах А (Б) передаются в одинаковой степени как через один, так и через два виниленовых мостика соответственно независимо ни от механизма электронного влияния со стороны R, ни от характера заместителя R'.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.А.Брень, Е.А.Медянцева, И.М.Андреева, В.И.Минкин, ЖОРХ, 2, 767 (1973).
2. Л.А.Яновская в сб. "Реакции и методы исследования органических соединений", т.11, стр.231, изд.ГХИ, М., 1962.
3. Л.А.Яновская, Б.Умирзаков, И.П.Яковлев, В.Ф.Кучеров, Изв. АН СССР, Сер.хим., 1971, 2447.
4. В.И.Минкин, В.А.Брень, Реакц. способн. орг. соедин., 4, 112 (1967).
5. В.А.Брень, Е.Н.Малышева, В.И.Минкин, Реакц. способн. орг. соедин., 4, 523 (1967).

6. В.А.Брень, К.А.Цхададзе, Л.А.Яновская, В.И.Минкин, Реакц. способн. орг. соед., 8, 697 (1971).
7. C.G.Swain, E.C.Lupton, J.Am.Chem.Soc., 90, 4328 (1968).
8. S.K.Dayal, S.Erhensen, R.W.Taft, J.Am.Chem.Soc., 94, 9113 (1972); 95, 5595 (1973).
9. L.A.Yanevskaya, G.V.Kryshtal, I.P.Yakovlev, V.F.Kucherev, B.Ya.Simkin, V.A.Bren, V.I.Minkia, O.A.Osipov, J.A.Tumakova, Tetrahedron, 29, 2053 (1973).

О ПРИЛОЖИМОСТИ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ
 К КИНЕТИКЕ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ АНИОНОВ
 ТРИАРИЛМЕТАНОВОГО РЯДА

Т.В.Лашкова, В.В.Синев, О.Ф.Гинзбург

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступило 7 октября 1974 г.

Изучением кинетики процесса моляризации окситрифенилметановых красителей в щелочной среде установлено, что влияние смешанного растворителя вода-ацетон на кинетические параметры указанного процесса в ряду сульфоптаleineиновых и бензауриновых красителей описывается в рамках электростатической теории Бренстеда-Христиансена-Скэтчарда.

Одним из важнейших аспектов приложимости электростатической теории /ЭТ/ к ионным реакциям в растворе является решение вопроса о влиянии заряда реагентов на кинетические параметры исследуемого процесса.

Нами изучена кинетика взаимодействия анионов бромфенолового синего /БФС/, 3,3'-диметоксибензаурина /ДМБА/, а также его 4-нитропроизводного /НДМБА/ с анионом гидроксила в бинарной системе растворителей вода-ацетон. Результаты проведенного спектрофотометрического исследования приведены в табл. I.

Как и следовало ожидать для реакции между одноименно заряженными ионами I^{-3} , уменьшение диэлектрической проницаемости /ДП/ растворителя приводит к снижению константы скорости исследуемого процесса в результате усиления электростатического отталкивания реагентов, причем зависимость логарифма константы скорости от $1/\epsilon$ изображается прямой линией (рис.)

Таблица I

Бимолекулярные константы скорости и параметры активации взаимодействия окситрифенил-метановых красителей с гидроксидом в системе растворителей вода-ацетон.

Краситель	ϵ	Константы скорости, л/моль.сек				$(\Delta H^\ddagger)_\epsilon$ ккал/моль	$-(\Delta S^\ddagger)_\epsilon$ э.е.
		20°	30°	35°	40°		
БФС	H ₂ O	2,52.10 ⁻⁵	5,62.10 ⁻⁵	8,51.10 ⁻⁵	1,21.10 ⁻⁴	13,2	35
	75	1,18.10 ⁻⁵	4,07.10 ⁻⁵	7,94.10 ⁻⁵	-	23,2	-2
	70	4,52.10 ⁻⁶	1,62.10 ⁻⁵	3,44.10 ⁻⁵	7,05.10 ⁻⁵	24,0	-1
	65	1,75.10 ⁻⁶	7,11.10 ⁻⁶	1,41.10 ⁻⁵	2,64.10 ⁻⁵	24,4	-2
	60	5,05.10 ⁻⁷	2,22.10 ⁻⁶	4,57.10 ⁻⁶	8,75.10 ⁻⁶	25,5	-1
ДМБА	H ₂ O	8,1.10 ⁻⁸	1,19.10 ⁻²	1,58.10 ⁻²	1,98.10 ⁻²	6,0	47
	75	2,83.10 ⁻⁸	7,69.10 ⁻⁸	1,33.10 ⁻²	-	17,5	10
	70	1,18.10 ⁻⁸	3,55.10 ⁻⁸	5,83.10 ⁻⁸	9,26.10 ⁻⁸	18,3	10
	65	3,44.10 ⁻⁴	1,04.10 ⁻⁸	1,74.10 ⁻⁸	2,94.10 ⁻⁸	19,0	10
	60	7,86.10 ⁻⁵	2,42.10 ⁻⁴	4,21.10 ⁻⁴	7,52.10 ⁻⁴	20,0	9
НДМБА	H ₂ O	1,85.10 ⁻²	2,36.10 ⁻²	2,65.10 ⁻²	3,08.10 ⁻²	3,9	53
	75	8,24.10 ⁻³	1,58.10 ⁻²	2,24.10 ⁻²	-	11,4	29
	70	4,67.10 ⁻³	9,63.10 ⁻³	1,37.10 ⁻²	2,07.10 ⁻²	12,4	25
	65	2,05.10 ⁻³	4,75.10 ⁻³	7,24.10 ⁻³	1,07.10 ⁻²	14,0	22
	60	9,66.10 ⁻⁴	2,25.10 ⁻³	3,58.10 ⁻³	5,12.10 ⁻³	14,8	22

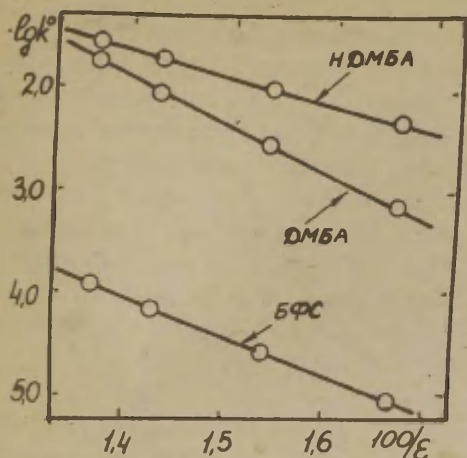


Рис. Влияние диэлектрической проницаемости (вода-ацетон) на константу скорости моляризации окситрифенилметановых красителей при 40°.

Таким образом, влияние растворителя на константу скорости изученных реакций описывается уравнением Бренстеда-Христиансена-Скэтчарда, принимающим для взаимодействия одноименно заряженных ионов в бесконечно разбавленном растворе следующий вид: ¹⁻³

$$\lg k = \lg k_{\mu=0} - \frac{|z_p|z_o^2}{2,303RT\epsilon} \quad \epsilon = \infty$$

Тот факт, что константы скорости, полученные в воде, не отклоняются от линейной зависимости, свидетельствует об отсутствии специфического влияния органического компонента смешанного растворителя. Отсутствие указанного эффекта согласуется с представлением о весьма значительной делокализации заряда карбониевого центра за счет прямого полярного сопряжения с донорными пара-заместителями.

Найденные в рассматриваемой реакционной серии низкие значения радиусов активированного комплекса ($r \approx 1 \text{ \AA}$) по-видимому, свидетельствуют об уменьшении сольватации реакционного центра по сравнению с карбокатионами аминотрифенилметановой и антипириновых серий ⁴⁻⁶.

Характер влияния растворителя на активационные параметры изученных реакций также согласуется с предсказаниями ЭТ. В соответствии с ЭТ, величины ΔH^\ddagger , полученные в изодиэлектрических условиях ($(\Delta H^\ddagger)_\epsilon$), возрастают с понижением ДП, отражая усиление электростатического отталкивания реагентов, несущих одноименные заряды, причем зависимость указанных параметров от $1/\epsilon$ выражается уравнением прямой линии. Следует отметить, что введение электроноакцепторного заместителя приводит к снижению энергетического барьера исследуемого процесса за счет уменьшения делокализации заряда карбониевого центра (табл.1).

Как и следовало ожидать для реакций такого типа, величины $(\Delta H^\ddagger)_\epsilon$ превышают соответствующие изосоставные параметры $(\Delta H^\ddagger)_c$, причем разность между этими величинами во всех случаях близка к теоретическим значениям, рассчитанным по уравнению Уорнера ^{1,7} (табл.2).

Таблица 2.

Сравнение изодиэлектрических и изосоставных параметров активации процесса моляризации окситрифенилметановых красителей в системе растворителей вода-ацетон.

ϵ	Вес.% ацетона	ΔH^\ddagger / ккал / моль					
		БФС		ДМБА		НДМБА	
		теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.
75	0,0	10,2	10,0	12,2	11,5	6,8	7,5
75	9,6	10,2	10,1	12,2	11,9	6,8	7,4
70	18,0	10,9	11,1	13,1	12,6	7,28	7,9
65	26,0	11,8	12,5	14,1	14,0	7,85	8,2
60	34,0	12,8	13,1	15,3	15,4	8,5	8,4

В соответствии с электростатическими представлениями ^{8,9}, большие отрицательные значения изосоставных энтропий активации обусловлены упорядочением системы за счет увеличения сольватации активированного комплекса, образующегося при взаимодействии одноименно заряженных ионов.

Таким образом, влияние смешанного растворителя на кинетику моляризации окситрифенилметановых красителей описывается в рамках электростатической теории; рассматривающей растворитель в качестве бесструктурной изотропной среды.

Экспериментальная часть.

Бромфеноловый синий использовался в виде готового продажного препарата (фирмы Кальбаум).

З'. З'' - диметоксибензаурин, а также его 4-нитропроизводное получены в соответствии с литературными данными и выделены в виде хлористоводородных солей ¹⁰. Приготовление растворов реагентов, а также методика проведения кинетического исследования и обработки экспериментальных данных аналогичны описанным ранее ^{11,12}.

Л и т е р а т у р а

1. С.Глесстон, К.Лейдлер, Г.Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакции, ИИД, М., 1948.
2. S.Hochberg, V.K.LaMer, J.Am.Chem.Soc., 63, 3110 /1941/.
3. Э.Амис, Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций, изд. "Мир", М., 1968.
4. М.М.Дившиц, В.В.Синев, О.Ф.Гинзбург, ЖОрХ, 8, 1907/1972
5. В.В.Синев, М.М.Дившиц, Реакц.способн.орг.соед., 8, 567/1971/.
6. Е.А.Шайкова, В.В.Синев, Реакц.способн.орг.соед., 10, 457/1973/.
7. J.C.Warner, Ann.N.Y.Acad.Sci., 39, 345/1940/.
8. К.Лейдлер, Кинетика органических реакций, изд. "Мир", М., 1966.
9. A.A.Frost, R.G.Pearson, Kinetics and Mechanism, Wiley, 1961.
10. И.С.Иоффе, Б.Г.Беленький, ЖОХ 23(9), 1525, (1953).
11. В.В.Синев, Реакц.способн.орг.соед., 3(1), 191 (1966).
12. В.В.Синев, Э.П.Шепель, О.Ф.Гинзбург, ЖОрХ, 6, 1908 (1970).

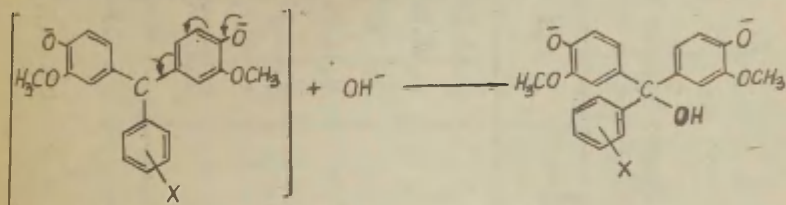
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ И ПОЛЯРНОСТИ СРЕДЫ НА КИНЕТИКУ МОЛЯРИЗАЦИИ ОКСИТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ.

Т.В.Ламкова, В.В.Синев, О.Ф.Гинзбург
Ленинградский технологический институт им.Ленсовета

Поступило 3 октября 1974 г.

На основании результатов спектрофотометрического исследования кинетики моляризации окситрифенилметановых красителей в смешанном растворителе вода-ацетон установлено, что влияние состава бинарной системы на константу скорости изученного процесса согласуется с предсказанием электростатической теории, а эффект заместителей в рассмотренной серии описывается уравнением Гаммета.

Продолжая исследование проблемы, связанной с изучением влияния структурных факторов и природы растворителя на реакционную способность сопряженно-карбониевых ионов, мы изучили с помощью спектрофотометрического метода кинетику моляризации ряда окситрифенилметановых красителей-производных 3', 3'' -диметоксибензаурина- в бинарной системе растворителей вода-ацетон:



X: п-CH₃, м-CH₃, H, п-Br, м-Cl, м-NO₂, п-NO₂.

Результаты проведенного кинетического исследования представлены в табл. I, в которой приведены нормированные бимолекулярные константы скорости ^{1,2} при нулевой ионной

Таблица I.

Бимолекулярные константы скорости взаимодействия окситрифенилметановых красителей с гидроксидом в системе растворителей вода-ацетон при 20°C.

Вес. % ацетона X	0,0	9,6	18,0	26,0
п-CH ₃	$6,65 \cdot 10^{-3}$	$1,93 \cdot 10^{-3}$	$7,24 \cdot 10^{-4}$	$2,06 \cdot 10^{-4}$
м-CH ₃	$6,67 \cdot 10^{-3}$	$2,22 \cdot 10^{-3}$	$8,39 \cdot 10^{-4}$	$2,57 \cdot 10^{-4}$
н	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$2,83 \cdot 10^{-3}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$3,44 \cdot 10^{-4}$
п-Br	$1,11 \cdot 10^{-2}$	$3,66 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$5,93 \cdot 10^{-4}$
м-Cl	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$5,07 \cdot 10^{-3}$	$2,37 \cdot 10^{-3}$	$8,23 \cdot 10^{-4}$
м-NO ₂	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$6,88 \cdot 10^{-3}$	$3,48 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-3}$
п-NO ₂	$1,85 \cdot 10^{-2}$	$8,24 \cdot 10^{-3}$	$4,67 \cdot 10^{-3}$	$2,05 \cdot 10^{-3}$

силе.

Из рассмотрения данных табл. I следует, что характер влияния смешанного растворителя на кинетику процесса во всех случаях согласуется с предсказанием электростатической теории для реакции между ионами одинакового знака ¹. Для всех изученных производных влияние диэлектрической проницаемости /ДП/ на константу скорости описывается уравнением Бренстеда-Христиансена-Скэтчарда, принимающим для реакции в бесконечно разбавленном растворе следующий вид: ¹⁻⁴

$$\lg k = \lg k_{\substack{\rho = 0 \\ \epsilon = \infty}} - \frac{Ne^2}{2,303RT\rho \epsilon}$$

Корреляционный анализ полученных результатов свидетельствует о том, что влияние заместителей на константу скорости исследуемого процесса подчиняется уравнению Гаммета. Низкие значения Гамметовской реакционной константы ρ , характеризующие изученную реакционную серию (табл. 2), согласуются с представлением о весьма значительной делокализации положительного заряда центрального углеродного атома ^{5,6}.

Таблица 2

Корреляционные параметры, характеризующие влияние заместителей на кинетику моляризации окситрифенилметановых красителей в смешанном растворителе вода-ацетон при 20°C.

Вес. % ацетона	ρ	$-\lg k_0$	r	s	s_p
0,0	0,519	2,107	0,985	0,037	0,040
9,6	0,640	2,595	0,994	0,028	0,030
18,0	0,800	2,976	0,989	0,048	0,052
26,0	0,977	3,491	0,995	0,036	0,039

Анализ данных табл. 2 свидетельствует о том, что величина ρ изученной реакционной серии возрастает с уменьшением ДП, являясь при этом линейной функцией от $1/\epsilon$. Такой

характер влияния растворителя на величину реакционной константы полностью согласуется с теоретическими представлениями ⁴ и отражает усиление взаимодействия заместителя с реакционным центром.

Таким образом, влияние структурных факторов и полярности среды на кинетику изучаемой реакции адекватно описывается в рамках электростатической теории и принципа ЛСЭ в форме уравнения Гаммета.

Л и т е р а т у р а

1. H.G.Davis, V.K.LaMer, J.Chem.Phys., 10,585(1942).
2. С.Глесстон, К.Лейдлер, Г.Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИИЛ, М., 1948.
3. Э.Амио, Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций, изд. "Мир", М., 1968.
4. С.Г.Энтелис, Р.П.Тигер, Кинетика реакций в жидкой фазе, изд. "Химия", М., 1978.
5. Л.П.Гаммет, Основы физической органической химии, изд. "Мир", 1972.
6. К.Лейдлер, Кинетика органических реакций, изд. "Мир", М., 1966.

КИНЕТИЧЕСКОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ ПРОВОДЯЩИХ И НЕПРОВОДЯЩИХ ИОННЫХ ПАР В РЕАКЦИЯХ HCl С МЕТАНОЛОМ И ЭТАНОЛОМ

В.А.Пальм, А.О.Кыргесаар

Тартуский государственный университет, лаборатория химической кинетики и катализа, г. Тарту, ЭССР

Поступило 10 октября 1974 г.

Обсуждаются ранее опубликованные и дополнительно измеренные кинетические характеристики для реакции HCl с метанолом и этанолом, а также соответствующие кондуктометрические данные. Исходя из новой модели сильных электролитов, выдвинутой Пальмом и Карельсоном на основе данных для водных растворов, сделана попытка уточнить природу растворов HCl в спиртах и механизм указанных реакций. Показано, что кондуктометрические данные для растворов HCl в метаноле и этаноле в широком интервале концентрации HCl и температуры подчиняются тем же закономерностям, наличие которых установлено для водных растворов электролитов. В том числе, из кондуктометрических данных следует присутствие ионных пар в двух состояниях, одно из которых участвует, а другое — не участвует в электропроводности. Показано полное соответствие между кинетическими и кондуктометрическими данными. Наблюдаемая скорость реакции определяется двумя параллельными реакциями, протекающие с участием проводящих и непроводящих ионных пар, соответственно. В случае растворов HCl в метаноле, непроводящие ионные пары реагируют в 5 раз быстрее проводящих. Это отношение резко падает (до 1,5) при переходе к растворам HCl в этаноле.

В предыдущем сообщении ¹ нами было еще раз проверено, что при достаточно малых концентрациях HCl соблюдается линейность между наблюдаемой константой скорости первого порядка (k) для реакций алифатических насыщенных спиртов с HCl и эквивалентной электропроводности λ соответствующих растворов. Эта зависимость была интерпретирована как признак пропорциональности скорости реакций концентрации ионных пар $\text{RON}_2^+ \cdot \text{Cl}^-$. Однако, при более высоких концентрациях HCl наблюдаются отклонения от линейности в координатах k и λ . В случае метанола наблюдаемая величина k даже превышает величину k_0 , экстраполированную к значению $\lambda = 0$ для более разбавленных растворов.

Настоящая работа имеет цель расширить интервал измерений для этанола в область более концентрированных растворов HCl с тем, чтобы затем сделать попытку интерпретации причин указанных отклонений от линейности в координатах k и λ .

Экспериментальная часть

Методика обезвоживания спиртов и приготовление соответствующих растворов HCl описаны ранее ^{2,3}. Методика кондуктометрических измерений описана в предыдущей работе ¹. Для измерения эффективной константы скорости k при больших концентрациях HCl использовалась титриметрическая методика ³.

Соответствующие сводные экспериментальные данные для метанола приведены в таблицах 1 и 2, для этанола - в таблицах 3 и 4.

Звездочкой отмечены результаты, полученные в этой работе, остальные взяты из работы ¹.

Таблица 1

Значения эквивалентной электропроводности
 Λ ($\text{см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1}$) растворов HCl в безводном метаноле

$[\text{HCl}]$ моль/л. $\cdot 10^3$	Λ_{25°	Λ_{80°	$[\text{HCl}]$ моль/л. $\cdot 10^3$	Λ_{25°	Λ_{80°
2000	54,3 ^ж	68,4	108	119,3	164,2
1360	—	86,3	54	132,5	183,9
1100	73,5*	—	27	143,6	211,4
849	—	101,0	13,5	154,4	225,2
750	—	104,0	6,7	164,8	247,2
493	82,3	113,5	3,3	171,4	265,9
214	—	145,8	1,6	181,1	279,5

Таблица 2

Наблюдаемые константы скорости k (сек^{-1}) для реакции
 HCl с безводным метанолом при 80°C

$[\text{HCl}]$ моль/л. $\cdot 10^3$	$k \cdot 10^5$	$[\text{HCl}]$ моль/л. $\cdot 10^3$	$k \cdot 10^5$	$[\text{HCl}]$ моль/л. $\cdot 10^3$	$k \cdot 10^5$
3660	34,3	754	16,2	4,2	1,67
2900	34,5	712	16,2	3,6	1,53
2750	33,7	447	15,3	2,7	1,29
1960	28,0	345	13,3	1,9	0,91
1400	23,1	144	10,8	1,3	0,66
1280	23,3	99	9,50	0,9	0,43
1070	21,3	55	7,85		
920	18,5	21,6	4,76		

Таблица 3

Значения эквивалентной электропроводности
 Λ ($\text{см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1}$) растворов HCl в безводном этаноле
 при 25 и 100°C

$[\text{HCl}]$ моль/л $\cdot 10^3$	Λ 25°	Λ 100°	$[\text{HCl}]$ моль/л $\cdot 10^3$	Λ 25°	Λ 100°
I500	12,4*	26,0*	53	37,5	48,6
I360	13,6*	25,9*	26,5	43,7	59,2
880	17,3*	32,0*	13,3	52,2	74,7
640	17,7*	32,2*	6,63	59,9	91,8
501	—	31,5	3,31	65,9	107,5
342	20,8 *	34,2*	1,66	69,1	126,4
220	27,3 *	35,7*	0,83	71,6	149,5
212	—	33,6	0,41	74,5	164,2
I35	31,2*	38,5*	0,21	76,4	191,3
I06	32,2	35,9			

Таблица 4

Наблюдаемые константы скорости k (сек^{-1}) для реакции
 HCl с безводным этанолом при 100°C

$[\text{HCl}]$ моль/л $\cdot 10^3$	$k \cdot 10^4$	$[\text{HCl}]$ моль/л $\cdot 10^3$	$k \cdot 10^4$
2320	2,1*	13,3	1,3
I500	2,0*	6,63	1,2
I360	1,9*	3,31	1,0
954	1,8*	1,66	0,81
524	1,7	0,83	0,72
I06	1,6	0,41	0,51
53	1,5	0,21	0,38
26,5	1,4		

Обсуждение результатов

В случае этанола, при более высоких концентрациях HCl , также наблюдаются отклонения от линейности между k и λ (см. рис. I), хотя величины этих отклонений уступают аналогичным величинам для метанола. Такой характер зависимости k от λ не может быть объяснен, исходя из общепринятых представлений о природе растворов электролитов.

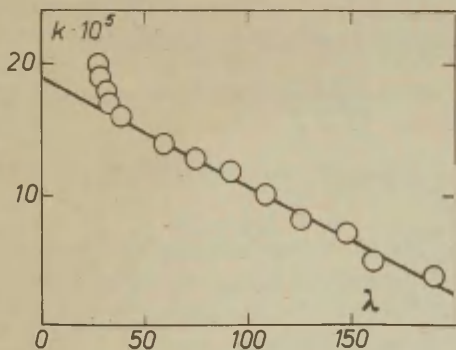


Рис. I. Зависимость k от λ для растворов HCl в этаноле при 100°C .

С другой стороны, Пальмом и Карельсоном предложена принципиально новая модель растворов сильных электролитов⁴. В соответствии с этой моделью, во всех случаях существенное значение имеет образование ионных пар, описываемое, в принципе, простейшей формой закона разбавления Оствальда (коэффициенты активности и подвижности свободных ионов не зависят от общей их концентрации). В то же время, ионные пары (ассоциаты) могут существовать в двух состояниях, одно из которых способно, а другое — неспособно проводить электрический ток. Относительные концентрации ионов в этих двух состояниях

определяются простым вероятностным законом, находящим свое отражение в соблюдении соотношения Челеда ⁵:

$$\Lambda = \Lambda_0 \cdot e^{-2,3 v'' \cdot c} \text{ или } \lg \Lambda = \lg \Lambda_0 - v'' \cdot c \quad (1)$$

где Λ – эквивалентная электропроводность раствора электролита, c – концентрация электролита в г-экв/л, Λ_0 и v'' – постоянные, характеризующие данный электролит при данной температуре.

Положительные отклонения от закона Челеда, наблюдаемые в области малых концентраций электролита, количественно интерпретируются как результат диссоциации ионных пар, в соответствии с законом разбавления Оствальда:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}, \quad (2)$$

если степень диссоциации α выразить через отношение:

$$\alpha = \frac{\Delta \Lambda}{\Delta \Lambda_{\infty}}, \quad (3)$$

$$\text{где } \Delta \Lambda = \Lambda - \Lambda_c \quad (4)$$

$$\text{и } \Delta \Lambda_{\infty} = \Lambda_{\infty} - \Lambda_c \quad (5)$$

Λ – эквивалентная электропроводность данного раствора

Λ_c – значение эквивалентной электропроводности данного раствора, полученные путем экстраполяции в соответствии с зависимостью (1) для концентрированных растворов^{*})

Λ_{∞} – предельная эквивалентная электропроводность для данного электролита.

В качестве признака соблюдения уравнений (2) и (3), предложен критерий линейности в координатах $\Delta \Lambda^2 c$ и $\Delta \Lambda$:

$$-\Delta \Lambda^2 c = K \Delta \Lambda_{\infty}^2 - K \Delta \Lambda_{\infty} \Delta \Lambda \quad (6)$$

^{*}В разбавленных растворах значения Λ_c близки к Λ_0 , поэтому $\Delta \Lambda_{\infty} \approx \Lambda_{\infty} - \Lambda_0 = \text{const.}$

Соблюдение такой линейности для целого ряда водных растворов сильных электролитов доказано в работе ⁴.

Если упомянутая модель растворов сильных электролитов применима также и к растворам HCl в спиртах, то это должно отражаться в соблюдении для этих растворов уравнений (I) и (6).

Как видно из рисунков 2 и 3, уравнение (I) соблюдается в случае как метанола, так и этанола, при концентрациях HCl превышающих 0,2 моль/л. Соответствующие значения λ_o приведены в табл.5. При более низких концентрациях наблюдаются положительные отклонения $\Delta\lambda$ от соответствующих прямых, удовлетворяющие уравнение (6) (см. рис. 4 и табл. 6). Следовательно, эти отклонения могут быть количественно интерпретированы как результат диссоциации ионных пар.

Таблица 5

Значения λ_o , экстраполированные из зависимостей (I) для растворов HCl в метаноле и этаноле полученных методом наименьших квадратов. r - корреляционный коэффициент, $s\% = s \cdot 100 / \Delta A_{\max}$, где s - стандартное отклонение, ΔA_{\max} - диапазон изменения коррелируемого параметра A (в данном случае $A = \lg \lambda$), n - число точек

Система	Темп. °C	[HCl] м	λ_o	V''	r	n	$s\%$
HCl, CH ₃ OH	25	0,5-2,0	$97,0 \pm 3,9$	$-0,12 \pm 0,02$	0,991	3	9,6
	80	0,5-2,0	$134,0 \pm 1,3$	$-0,15 \pm 0,01$	0,999	5	1,8
HCl, C ₂ H ₅ OH	25	0,3-1,5	$24,0 \pm 0,8$	$-0,19 \pm 0,02$	0,989	5	7,0
	100	0,2-1,5	$36,9 \pm 1,5$	$-0,10 \pm 0,01$	0,949	8	16,5

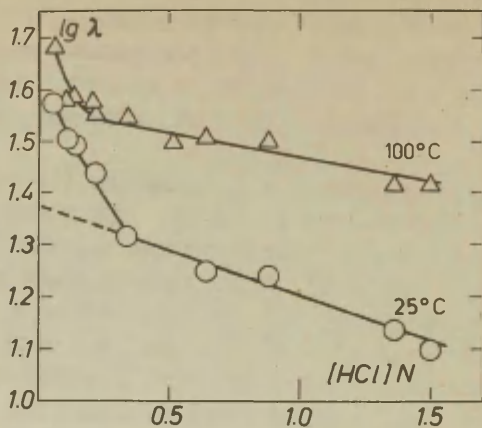


Рис.2. Зависимость $\lg \lambda$ растворов HCl в метаноле, при температурах 25 и 80°C, от $[HCl]$ согласно уравнению Челеда

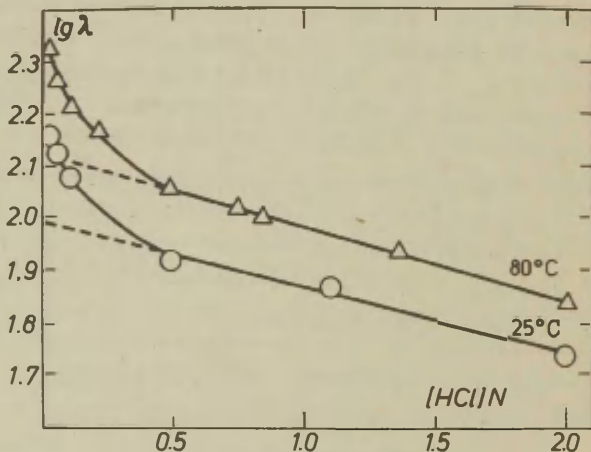


Рис.3. Зависимость $\lg \lambda$ растворов HCl в этаноле, при температурах 25 и 100°C, от $[HCl]$ согласно уравнению Челеда

Таблица 6

Вычисленные из уравнения (6) значения $\Delta \mathcal{N}$ и К для растворов
HCl в метаноле и этаноле

Система	Темп. °C	[HCl] моль/л	$\Delta \mathcal{N}$	К	г	п	с%
HCl, C ₂ H ₅ OH	25	$8 \cdot 10^{-4}$ – $5,4 \cdot 10^{-2}$	$90,2 \pm 0,4$	$(1,49 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$	0,997	7	3,2
	80	$1,6 \cdot 10^{-3}$ – $2,7 \cdot 10^{-2}$	$163,8 \pm 5,7$	$(1,06 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	0,982	5	8,5
HCl, C ₂ H ₅ OH	25	$2,1 \cdot 10^{-4}$ – $6,6 \cdot 10^{-3}$	$52,9 \pm 0,5$	$(9,21 \pm 0,58) \cdot 10^{-3}$	0,989	6	6,3
	100	$4,1 \cdot 10^{-4}$ – $6,6 \cdot 10^{-3}$	$167,2 \pm 6,0$	$(1,05 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$	0,992	5	5,7

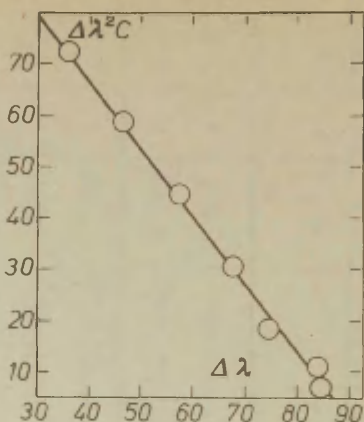


Рис. 4. Зависимость в координатах уравнения (I) для растворов HCl в метаноле при температуре 25°C

Приведенные в таблице 6 значения K соответствуют следующим термодинамическим параметрам диссоциации ионных пар:

Спирт	ΔH ккал/моль	ΔS энт.ед.
метанол	-1,23	-12,5
этанол	-6,24	-30,6

Рассчитанные в этой работе значения констант диссоциации ионных пар (K) в принципе несопоставимы с величинами, вычисленными исходя из предпосылки, что степень диссоциации электролита просто равна отношению λ/λ_{∞} (все ионные пары не участвуют в электропроводности), с учетом коэффициентов активностей ионов, вычисленных в соответствии с теорией Дебая-Гюккеля. Конкретные числа (при 25°C), опубликованные для метанола ^{6,7} существенно отличаются от приведенной в

таблице 6 величины. Правда, в случае этанола литературные значения ^{7,9} близки к величине K из таблицы 6, однако это следует считать, скорее всего, простой случайностью.

Полученные результаты дают основание заключить, что новая модель растворов электролитов применима и к растворам $HC1$ в метаноле и этаноле, причем в широком диапазоне концентраций и температур.

Обоснованность такого вывода может быть подвергнута дополнительной проверке, исходя из полученных нами кинетических данных. Если ионные пары действительно способны существовать в двух состояниях, детектируемых кондуктометрически, а скорость реакции лимитируется скоростью распада ионных пар, то вполне логично ожидать разных значений констант скоростей для разных состояний ионных пар. В таком случае должна соблюдаться следующая зависимость:

$$k/(1-\alpha) = k_{nc} + (k_c - k_{nc}) \alpha_c, \quad (7)$$

где k наблюдаемое значение константы скорости, k_c - константа скорости для проводящего ток состояния ионных пар, k_{nc} - то же для состояния, не проводящего электрический ток,

$$\alpha = \frac{\Delta \lambda}{\Delta \lambda_{\infty}} \quad (\text{см. уравнение (3)}) \quad \text{и} \quad \alpha_c = \frac{\lambda_c}{\lambda_0}$$

Результаты обработки соответствующих данных по уравнению (7), методом наименьших квадратов, представлены в табл. 7 и на рис. 5. Видно, что линейность в координатах $k/(1-\alpha)$ и α_c действительно соблюдается в случае как метанола, так и этанола. В первом случае уравнение (7) может быть проверено в диапазоне концентрации $HC1$ от 0,03 до 2 моль/л., чему соответствует пятикратное изменение k . В случае этанола диапазон концентрации $HC1$ несколько уже (от 0,05 до 1,5 моль/л), а k изменяется лишь в 1,3 раза. В этом находит свое выражение существенное падение разницы между значениями k_c и k_{nc} при переходе от метанола ($k_{nc}/k_c \approx 5$) к этанолу ($k_{nc}/k_c \approx 1,5$). Следовательно, при переходе

Таблица 7

Константы скорости k_c и k_{nc} для реакций HCl с метанолом и этанолом, вычисленные из зависимости (7) по методу наименьших квадратов. Для сравнения приведены значения k_o экстраполированные из разбавленных растворов (см. ссылку 1)

ROH	$k_{nc} \cdot 10^4$	$k_c \cdot 10^4$	r	$\alpha\%$	$k_o \cdot 10^4$
CH ₃ OH 80°C	$5,07 \pm 0,13$	$1,16 \pm 0,02$	0,995	3,7	$2,47 \pm 0,06$
C ₂ H ₅ OH 100°C	$2,65 \pm 0,11$	$1,70 \pm 0,02$	0,951	3,0	$1,87 \pm 0,02$

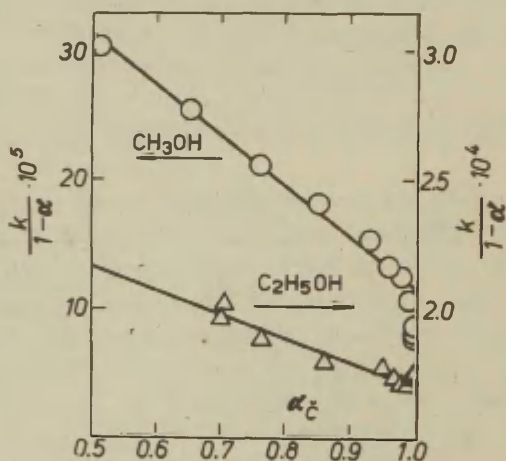


Рис.5. Зависимость в координатах уравнения (7) для реакций HCl с метанолом при 80°C и этанолом при 100°C

от метанола к этанолу происходит резкое нивелирование значений констант скоростей для проводящего и непроводящего состояний ионных пар, причем непроводящее состояние является более реакционноспособной формой.

Экстраполированные по данным для разбавленных растворов значения k_o (см. ссылку I и табл. 7) представляют собой лишь некие эффективные величины, промежуточные между значениями k_c и k_{nc} .

То же самое можно сказать об энергиях активации, вычисленных при разных концентрациях HCl (см табл. 8 и ссылку II). Поскольку при изменении температуры может существенно изменяться не только отношение k_{nc}/k_c , а также и степень диссоциации ионных пар, то возможны также отклонения от уравнения Аррениуса.

Таблица 8

Энергии активации реакции HCl с метанолом и этанолом вычисленные при различных концентрациях HCl. Точность определения $\pm 0,5$ ккал

Система	Интервал температур °C	[HCl] моль/л	k	E, ккал/моль
HCl, CH ₃ OH	40-100	0,099		26,5 ^{IO}
	70-90	1,3		23,1 ^{I2}
	70	3,6*	$1,5 \cdot 10^{-4}$	21,6
	80	"	$3,4 \cdot 10^{-4}$	
	90	"	$1,3 \cdot 10^{-3}$	
HCl, CH ₃ OH	65-95	0,03		31,0 ^{II}
	"	0,09		28,8 ^{II}
	100-130	0,5		27,4 ³
	100	1,5*	$1,98 \cdot 10^{-4}$	26,8
	110	"	$5,47 \cdot 10^{-4}$	
	120	"	$12,0 \cdot 10^{-4}$	

В одной из предыдущих публикаций ¹² нами был сделан вывод, что бимолекулярная межионная реакция и мономолекулярный распад ионных пар кинетически неразличимы. В указанной работе считалось, что скорости обоих этих реакций всегда в точности равны друг другу.

Такая точка зрения не представляется нам теперь достаточно обоснованной, и можно было бы говорить лишь о неразличимости указанных двух путей реакции. Однако, в связи с тем, что в реакции участвует два типа ионных пар, проводящих и непроводящих, соотношение между концентрациями которых подчиняется вероятностному закону, приведенный в указанной работе анализ, основанный только на законе действия масс, не согласуется с модифицированной в этой работе схемой реакции. Поэтому следует считать, что указанный вывод не обязательно должен оставаться в силе.

Механизм реакции $HC\equiv C$ с другими алифатическими спиртами будет рассмотрен в отдельной публикации.

Л и т е р а т у р а

1. А.О.Кыргесаар, В.А.Пальм, Реакц. способн. орган. соедин., II, вып. I(39) 145 (1974).
2. А.О.Кыргесаар, В.Г.Тимотхеус, В.А.Пальм, "Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии, Тарту, 1962, I, 265.
3. А.О.Кыргесаар, В.А.Пальм, Уч. зап. Тартуского Гос. ун-та, 95, 3 (1960).
4. В.А.Пальм, М.М.Карельсон, Реакц. способн. орган. соедин., II, вып. I(39), 263 (1974).
5. J.Čeleda, Sbornik Vysoke Školy Chem.-Technol., Praze, B11, 5 (1967).

6. T.Shedlovsky, R.L.Kay, J. Phys. Chem. 60, 151 (1956).
7. A.G.Ogston, Trans. Faraday Soc., 32, 1679 (1936).
8. I.I.Bezman, F.H.Verhoek, J. Am. Chem. Soc., 67,
1330 (1945).
9. A.M.El-Aggan, D.C.Bradley, W.Wardlaw, J. Chem. Soc.,
1958, 2092.
10. C.N.Hinshelwood, J. Chem. Soc., 1935, 599.
- II. В.И.Цветкова, А.П.Фирсов, Н.М.Чирков, Ж. физ. химии,
34, № 9, 2066 (1960).
12. В.А.Пальм, А.Адерманн, А.Кыргесаар, Уч. зап. Тартуского
Гос. ун-та, 95, (1960).

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Том XI. Вып. 2 (40)

Октябрь 1974 г.

На русском языке

Тартуский государственный университет

ЭССР, г.Тарту, ул.Оликооли, 18.

Ответственный редактор В. Пальм

Сдано в печать 3/01 1974 г. Бумага печатная №3, 30х42.1/4.
Печ. листов 16,5 (условных 15,34). Учетно-изд. листов 12,09.

Тираж 450 экз. Зак. № 1299. МВ 00111.

Типография ТТУ. ЭССР, г.Тарту, ул.Пялсоми, 14.

Цена 1 руб.

I руб.